



Étude des propriétés physio-chimiques d'interfaes par photoémission

Djawhar Ferrah

► To cite this version:

Djawhar Ferrah. Étude des propriétés physio-chimiques d'interfaes par photoémission. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon 1 2013. Français. NNT : . tel-01260990

HAL Id: tel-01260990

<https://hal.science/tel-01260990>

Submitted on 22 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD (LYON 1)

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THÈSE

INSTITUT DES NANOTECHNOLOGIES DE LYON (INL)

préparée en vue de l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

Spécialité : **Matériaux**

Soutenue le 6 Décembre 2013

Djawhar FERRAH

Étude des propriétés physico-chimiques d'interfaces par photoémission

sous la direction de **Geneviève Grenet**

co-encadrée par **José Penuelas**

Devant le jury composé de:

Mr A. Etcheberry	<i>Directeur de Recherche, ILV, Versailles</i>	Rapporteur
Mr F. Rochet	<i>Professeur, LCPMR, Paris</i>	Rapporteur
Mr J.-L. Bischoff	<i>Professeur, LPSE, Mulhouse</i>	Examineur
Mr M. Silly	<i>Scientifique de ligne, Tempo-SOLEIL, Saint-Aubin</i>	Examineur
Mme F. Solal	<i>Professeur, IPR, Rennes</i>	Examineur
Mme G. Grenet	<i>Directeur de Recherche, INL, Ecully</i>	Encadrant
Mr J. Penuelas	<i>Maître de conférences, INL, Ecully</i>	Co-Encadrant

*« La persévérance est ce qui rend l'impossible possible,
le possible probable,
et le probable certain. »
Robert Half*

Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont fait de ces trois ans de thèse à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur le site de l'Ecole Centrale de Lyon (ECL) une formidable et enrichissante expérience autant scientifique qu'humaine.

Je tiens à adresser mes remerciements à la direction pour m'avoir accueillie au laboratoire, Monsieur Guy HOLLINGER et Madame Catherine BRU- CHEVALLIER, les directeurs qui se sont succédés durant ma thèse, ainsi qu'à Christian SEASSAL, directeur adjoint pour le site de l'Ecole Centrale de Lyon.

Mes remerciements vont également à Monsieur Arnaud ETCHEBERRY, Directeur de Recherche à l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV) et à Monsieur François ROCHET, Professeur au Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (LCPMR) à Paris, d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Monsieur Jean-Luc BISCHOFF, Professeur au Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique (LPSE) à Mulhouse, Monsieur Mathieu SILLY, Scientifique sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin et Madame Francine Solal, Professeur à l'Institut de Physique de Rennes (IPR), d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs. Merci à tout le jury d'avoir apporté des corrections claires et des remarques constructives qui ont permis d'améliorer ce manuscrit et pour avoir animé une discussion scientifique de manière conviviale et agréable lors de ma soutenance de thèse.

Mes pensées vont bien sûr à mes collègues et amis de l'équipe "Hétéroépitaxie et Nanostructures". Toute ma reconnaissance, ma gratitude, et mes remerciements les plus profonds s'adressent en premier lieu à mes encadrants de thèse. Le respect de la hiérarchie me vaut de commencer par Madame Geneviève GRENET, ma directrice de thèse pour ces trois ans très agréables remplis d'expériences variées et intéressantes qui m'ont semblé courts. Merci de m'avoir transmis ton savoir en photoémission, pour ces nombreuses discussions, pour ton sens de la rigueur, ta franchise, tes conseils, et de m'avoir préparé pour le monde de la recherche. Je remercie également Monsieur José PENUÉLAS mon co-directeur pour ces nombreuses discussions et d'avoir eu la patience nécessaire pour me faire saisir une démarche pédagogique au service de l'enseignement ou des communications scientifiques, sans oublier ta sympathie et ton ouverture sur le monde de la science rempli d'enthousiasme. Merci aussi d'avoir partagé ton expérience en particulier dans le domaine de la diffraction des rayons-X. J'ai ressenti votre gentillesse réelle et la chaleur de votre accueil, malgré tant de surmenage et de responsabilité.

Je tiens à remercier également Claude BOTELLA, pour sa disponibilité au laboratoire et les nombreuses discussions sur le chemin du travail ou au retour. Merci surtout de m'avoir formé sur l'outil principal XPS/XPD, sur les nombreux programmes qui nous ont facilité

le travail et permis d'obtenir et d'exploiter les résultats. Tes nombreuses interventions ont permis à ce travail d'aboutir aujourd'hui. Merci aussi d'avoir toujours su trouver les mots justes, surtout dans les moments de panique et d'angoisse.

Merci également à Alexandre DANESCU avec son accent exotique et sa joie de vivre qui m'ont toujours remonté le moral. Merci de m'avoir donné un grand coup de main sur la logistique, surtout en programmation que ce soit sur Latex ou Matlab. J'ai été toujours impressionnée et admiratrice de ton esprit cartésien et rationnel.

Je remercie Yves ROBACH de m'avoir accueillie dans son équipe d'enseignants lors de mon monitorat au 4ème étage du bâtiment F7 animé par les pauses café à 10h avec Thérèse MARTIN, José PENUELAS, Bertrand VILQUIN, Ségolène CALLARD, Emmanuel DROUARD, Christelle MONAT et de m'avoir donné les éléments nécessaires pour débiter une carrière d'enseignante-chercheuse.

Je remercie les directeurs de l'équipe «Hétéroépitaxie et Nanostructures » Michel GENDRY et Guillaume SAINT-GIRONS pour leur rigueur, leur sens de la communication et du partage au sein du groupe via les réunions techniques du vendredi et les différents repas d'équipe. Merci d'avoir fait régner une ambiance familiale très sympathique dans un milieu scientifique très varié.

Je remercie également Philippe REGRENY et Jean-Baptiste GOURE pour vos différentes interventions techniques que ce soit sur les bâtis, les modules de transferts ou XPS et d'avoir réparé mes boulettes avec une vision très optimiste. Vous m'inspirez une grande admiration que ce soit pour votre rigueur sur la manipulation de produits dangereux ou pour votre disponibilité et votre énergie dans le travail.

A tous les membres de l'équipe INL pour leurs collaborations à ce travail que ce soit par des discussions, des échanges ou des expériences effectuées ensemble ou encore par l'intérêt que chacun a manifesté et pour leurs encouragements. Je tiens en plus des personnes que j'ai citées précédemment à remercier Romain BACHELET, Catherine DUBOURDIEU, Hervé DUMONT, Yann CHEVOLOT, Cécile JAMOIS et Claude SANTINELLI.

Aziz BENAMROUCHE, merci pour ton aide et ta collaboration pour l'acquisition et l'analyse des images AFM. J'en profite, par la même occasion, pour remercier Yves ROBACH pour sa participation et les nombreuses discussions enrichissantes.

Merci à toute l'équipe de la ligne TEMPO sur synchrotron Soleil pour leur accueil et leur aide, source de nombreux résultats de photoémission dont j'ai exposé une partie dans cette thèse.

A Mouloud BOUDAA toujours fidèle à lui-même. Merci d'avoir fait régner une bonne ambiance et pour tes conseils et confidences. Ce qui m'embête le plus : ah oui, le nom ALJIA que tu m'as attribué. Ce qui m'a le plus fait rire : la lecture de Google traduction en italien « le chat mange le gâteau».

A Raphaël LOPEZ, mon collègue et ami avant tout, pour ton aide et ta bonne humeur dont j'ai pu faire la découverte sur les trajets en bus. J'ai découvert en toi une personne extraordinaire.

Au secrétariat, pour toutes les personnes qui se sont succédées pendant mon pas-

sage et qui ont amené la joie et la bonne humeur. Merci d'être toujours serviables : Sylvie GONCALVES, Patricia DUFAUT, Emmanuelle FOLTZER, Nicole DURANT, Giovana GRENET, Martine VERDENELLI et à Laurent CARREL spécialiste informaticien sans oublier Maryline et Mina.

A la petite famille, anciens et nouveaux thésards. Je me suis très attachée à vous. Je vous souhaite une très bonne réussite dans vos thèses pour les prochains doctorants et des carrières très épanouies pour les autres. Je commence donc par ordre chronologique depuis mon arrivée : Gang Niu, Ahiram El AKRA (pour sa sympathie et sa zen attitude), Sylvain PELLOQUIN (le spécialiste des dépôts LAO), Olesia TUTASHKONKO (pour tes discussions très intéressantes et interminables), Benoit GOBAUT (tu étais un doctorant exemplaire pour moi, merci de m'avoir fait part de ton expérience de jeune docteur, les nombreuses conférences et manipes partagées au Synchrotron), Francisco PALAZON (le nouveau expert XPS pour les nombreux échanges scientifiques et en particulier lors de l'organisation des journées des doctorants en compagnie de Hamza et Kevin), Jean-Baptiste BARAKAT (le spécialiste des nanofils toujours motivé avec qui j'ai partagé le bureau pendant deux ans sans pouvoir déchiffrer ton mystère), Lamis LOUAHADJ (pour tes idées parfois farfelues qui m'ont souvent fait peur, mais surtout rire), Lucie MAZET (toujours ouverte et pleine de vie), Yin SHI , Qiang LIU et Nasser BENALI, les trois scorpions pour votre joie de vivre, votre sincérité et votre aide précieuse. A Nasser, en peu de temps tu t'es dévoilé être un véritable ami : TANMIRT S-ATAS. Merci à Benjamin (toujours motivé et plein de vie dont je découvre une personnalité formidable et impressionnante), à Rahma (timide, discrète et très sympathique), à Marie, à Amaury, à Luca, à Rémi et à Julien. A mes collègues de bureau Kevin CHENG, et Fabien TEYSSEYRE.

Sans oublier notre ami Google qui nous a fortement accompagnés durant toute cette thèse.

Je ne peux clore cette partie sans remercier Rabia LAGHMACH mon véritable pilier et confident d'être toujours présent dans les moments les plus difficiles depuis mon arrivée en France et ma famille en particulier à mon cher papa (VAVA) et ma chère maman (YEMMA), mes frères adorés Idir et Aghiles, ma chère petite sœur Djidjiqa (Djidji), qui m'ont soutenue pendant tout mon parcours et toujours encouragée. Merci d'avoir illuminé mon chemin et pour m'avoir vendu du rêve. Je tiens à associer sincèrement toute ma famille à la réussite de cette thèse.

Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
BEO	Buffered Oxide Etch
EJM	Epitaxie par Jets Moléculaires
GIXD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
HAXPES	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MFG	Multi-Feuillets de Graphène
PVD	Physical Vapor Deposition
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TRP	Time-Resolved Photoelectron spectroscopy
UHV	Ultra-High Vacuum
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
XRR	X-ray Reflectivity

Table des matières

Introduction générale	1
1 Contexte	1
2 Organisation de la thèse	2
1 Photoémission	3
1 Principe de la photoémission	4
1.1 Photoionisation	5
1.1.1 Section efficace différentielle de photoionisation	7
1.1.2 Contribution du système à N-1 électrons	8
1.1.3 Autres effets électroniques : Transition Auger	10
1.2 Transfert de l'électron vers la surface	11
1.2.1 Interactions inélastiques	11
1.2.2 Interactions élastiques	13
1.3 Franchissement de la surface	16
2 Photoémission pour l'étude des interfaces	16
2.1 Spectre de photoémission	16
2.1.1 Déplacement chimique	17
2.1.2 Forme de pic de photoémission	17
2.2 Photoémission résolue en angle	18
2.2.1 Variation de l'intensité en fonction de la norme de \vec{k}	18
2.2.2 Variation de l'intensité en fonction de la direction de \vec{k}	19
2.3 Photoémission résolue en temps	20
3 Annexe 1 : Effets de la morphologie	21
3.1 Effet de la morphologie de surface	21
3.2 Effet d'un désalignement	25
4 Annexe 2 : Installation expérimentale à l'INL	28
2 Étude du système Pt sur Gd₂O₃(111)/Si(111)	31
1 Interaction à l'interface d'un métal sur un oxyde	32
2 Données cristallographiques	33
2.1 Oxyde de gadolinium Gd ₂ O ₃	34
2.2 Platine et oxydes de platine	36
2.3 Surfaces Gd ₂ O ₃ (111), Pt (111) et α -PtO ₂	38
3 Caractérisation de l'hétérostructure Pt/ Gd ₂ O ₃ (111)/ Si(111)	39
3.1 Préparation des échantillons	39
3.2 XRR : évaluation de l'épaisseur	40
3.3 AFM : analyse morphologique de la surface	40

4	Etude XPS : analyse chimique de surface et d'interface	41
4.1	Niveau de coeur O1s	43
4.2	Niveau de coeur Gd4d	44
4.3	Niveau de coeur Gd3d	44
4.4	Niveau de coeur Pt4f	44
5	Étude XPD : structure locale de surface et d'interface	46
5.1	Courbes polaires	47
5.2	Courbes azimutales	50
6	Caractérisation par diffraction des rayons X (XRD)	54
7	Conclusion	55
3	Étude du système Au sur Si(001)	63
1	Système Au/ Si : état de l'art	64
1.1	Diagramme de phase	64
1.2	Eutectique	64
1.3	Phases métastables	66
1.3.1	Les phases amorphes	66
1.3.2	Les phases cristallines	66
1.3.3	Surfusion	66
2	Préparation et caractérisation XPS de la structure Au/Si(001)	67
2.1	Préparation des échantillons	67
2.2	Analyse XPS	68
3	Recuit in situ de la structure Au/ Si (001)	70
3.1	Analyse structurale de la surface par RHEED	70
3.2	Recuit total jusqu'à la désorption de Au	72
3.3	Recuit partiel sans désorption de Au	74
3.4	Mise en évidence de la formation de l'alliage AuSi	78
3.5	Analyse morphologique par AFM après recuit	81
4	Conclusion	81
5	Annexe 1 : oxydation de Au	84
6	Annexe 2 : mesure et régulation de la température	85
4	Étude du système multi-feuillets de graphène sur 6H-SiC(0001)	91
1	Carbure de silicium et graphène : état de l'art	92
1.1	Graphène	92
1.1.1	Propriétés physiques	92
1.1.2	Méthodes de synthèse	92
1.2	Carbure de silicium	93
1.2.1	Propriétés structurales : polytypes et notations	93
1.2.2	Propriétés physiques	94
1.3	Recherches sur le graphène/6H-SiC (0001)	94
2	Structure cristallographique	95
2.1	Carbure de silicium 6H-SiC	95
2.2	Graphène et graphite	95
3	Préparation des échantillons	97
3.1	Analyse structurale de la surface avec LEED et STM	97
3.2	Analyse morphologique de la surface avec AFM	98
4	Caractérisation par photoémission des échantillons	98
4.1	Analyse chimique de surface et d'interface avec XPS	98
4.2	Analyse structurale de surface et d'interface par XPD	101
4.2.1	Courbes polaires	101

4.2.2	Courbes azimutales	104
4.3	Localisation de l'oxygène : effet de la désorientation résiduelle	105
5	Découplage de MFG et SiC par l'oxygène	108
6	Conclusion	110
5	Etude du système InP sur SrTiO₃(001)	119
1	Hétérostructure InP sur SrTiO ₃	120
1.1	Phosphure d'indium	121
1.2	Titanate de strontium	121
1.2.1	Cristallographie	121
1.2.2	Surface de SrTiO ₃ (001)	121
1.3	Structure « modèle » : Ge sur SrTiO ₃ (001)	122
2	Préparation et caractérisation de InP sur SrTiO ₃	123
2.1	Croissance de InP(001) sur SrTiO ₃ (001)	124
2.2	AFM : Analyse morphologique	126
3	Etude XPS : analyse chimique de surface et d'interface	128
4	Étude XPD : structure locale de surface et d'interface	130
5	Conclusion	132
	Conclusion générale	137

Introduction générale

1 Contexte

En micro/optoélectronique, la recherche d'une miniaturisation toujours plus poussée des circuits intégrés a conduit à des changements technologiques importants dans les procédés utilisés pour la fabrication mais aussi à l'essor d'une recherche fondamentale, en amont, visant à trouver puis à assembler de nouveaux matériaux pour fabriquer d'autres types d'hétérostructures. Cette évolution a donné naissance aux « nanotechnologies » d'une part, et d'autre part, aux « nanosciences ». L'un des objectifs des nanosciences est d'évaluer les limites de validité des concepts physiques classiques à l'échelle nanométrique. En effet, des effets surprenants liés au grand rapport « surface sur volume » des nanostructures, films 2D, fils 1D ou boîtes 0D peuvent se manifester à cette échelle de taille. Leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques inédites ouvrent de nouveaux champs d'applications. D'autre part, les mécanismes de croissance de ces objets 2D, 1D ou 0D sont fortement affectés par les effets de surface (reconstruction de surface, surstructure et diffusion des adatoms, ségrégation, etc) et d'interface (mouillage, interdiffusion, contraintes liées au désaccord de maille, etc).

Dans l'équipe « Hétéroépitaxie et Nanostructures » où ma thèse s'est déroulée, les recherches sont essentiellement axées sur l'intégration monolithique hétérogène sur silicium, le matériau roi de la microélectronique. Les recherches qui y sont menées, visent le couplage de matériaux aux propriétés différentes comme les semi-conducteurs III-V, les oxydes fonctionnels et les métaux tout en utilisant des stratégies compatibles avec la technologie silicium. L'équipe dispose pour ce faire, de plusieurs bâtis d'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) interconnectés sous ultravide permettant la croissance de couches minces de semi-conducteurs III-V (InP, InAs, GaAs, etc), de semiconducteurs IV-IV (Si, Ge) et d'oxydes (SrTiO₃, Gd₂O₃, BaTiO₃, etc) et de leurs alliages. De plus l'équipe possède un accès aux différents équipements de la plateforme NANOLYON permettant notamment la croissance de métaux par évaporation sous vide (PVD).

Afin de contrôler au mieux les dispositifs réalisés à partir de ces hétérostructures, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de leur croissance et donc de caractériser leurs propriétés physico-chimiques et cristallographiques. Au laboratoire, nous disposons d'un spectromètre de photoémission équipé d'une lampe AlK α monochromatisée, connecté sous vide aux différents bâtis EJM permettant une caractérisation physico-chimique et structurale in-situ. Ce spectromètre est du type « résolu angulairement ». Ainsi, il permet, outre la spectroscopie de photoémission (XPS) pour déterminer l'environnement chimique d'un élément chimique, la diffraction des photoélectrons (XPD) pour connaître son environnement cristallographique. Des analyses de photoémission complémentaires sont aussi réalisées au synchrotron Soleil pour bénéficier d'une lumière plus intense à longueur d'onde variable. Ces caractérisations par photoémission sont confrontées à celles par des tech-

niques d'analyse structurale à longue portée : in-situ comme la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) et ex-situ comme la diffraction des rayons X (XRD). Des techniques d'imagerie comme la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (TEM), et la microscopie électronique à balayage (SEM) complètent ces travaux. La complémentarité de ces techniques permet de proposer des modèles de croissance à l'échelle atomique de ces nanostructures.

L'objectif de ma thèse fut d'étudier les propriétés physico-chimiques des interfaces de différentes hétérostructures, en utilisant tous les outils de caractérisation à ma disposition, mais surtout la spectroscopie de photoémission (XPS), la diffraction des photoélectrons (XPD), et la photoémission résolue en temps (TRP). Les interfaces étudiées sont très variées (métal/ oxyde, métal/ semiconducteur, semiconducteur/ oxyde) car entrant dans des projets de recherche visant des applications différentes. Cette variété a constitué un réel challenge mais aussi une richesse en termes de discontinuités chimiques, cristallographiques et électroniques rencontrées. Le dénominateur commun à toutes les études fut la détermination de la nature de la liaison et des interactions aux interfaces des hétérostructures, des conditions de mouillage, et la détermination des orientations cristallines relatives des matériaux qui les composent.

2 Organisation de la thèse

Cette thèse reflète différents projets de recherche en cours au sein de l'équipe « Hétéroépitaxie et Nanostructures » et la collaboration privilégiée avec le Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN). En raison de ce contexte, ce manuscrit est organisé en chapitres quasi-indépendants ayant pour lien l'utilisation de la photoémission pour l'étude des interfaces.

- Le premier chapitre résume les notions de base de la photoémission qui seront utilisées dans les chapitres suivants.
- Le deuxième chapitre s'intéresse à l'interface entre une couche mince de platine et une couche mince d'oxyde de gadolinium épitaxiée sur silicium par épitaxie par EJM. Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR MOCA et a été complètement réalisée au laboratoire.
- Le troisième chapitre est consacré aux interactions entre un autre métal noble, l'or, et le silicium. Ce travail a été fait dans le cadre du projet ANR COSCOF visant la croissance des nanofils cœur/coquille. Comme cette étude consistait en un suivi en température de l'ambiante à 800°C, elle a nécessité les performances du détecteur résolu en temps de la ligne Tempo et le flux de lumière intense et de longueur d'onde variable du synchrotron de Soleil.
- Le quatrième chapitre s'attache à l'étude du graphène, un matériau constitué de feuillets de carbone assemblés par des interactions de type van der Waals. Les échantillons fournis par A. Ouerghi du LPN ont été obtenus par graphitisation à partir d'un substrat 6H-SiC(0001). Cette étude s'intéresse aux interactions chimiques à l'interface graphène/SiC et à la détermination des relations d'épitaxie.
- Le cinquième chapitre étudie par photoémission l'interface entre InP et un substrat SrTiO₃(001) dans le cadre du projet ANR COMPHETI. Ce système semi-conducteur III-V /oxyde présente un intérêt pour la réalisation de dispositifs couplant des propriétés optiques et celles des oxydes fonctionnels. De plus, une étude récente a montré qu'une couche de SrTiO₃ pouvait être utilisée comme couche tampon entre un substrat de silicium et une couche épitaxiée de semiconducteur III-V.

Chapitre 1

Photoémission

Sommaire

1	Principe de la photoémission	4
1.1	Photoionisation	5
1.2	Transfert de l'électron vers la surface	11
1.3	Franchissement de la surface	16
2	Photoémission pour l'étude des interfaces	16
2.1	Spectre de photoémission	16
2.2	Photoémission résolue en angle	18
2.3	Photoémission résolue en temps	20
3	Annexe 1 : Effets de la morphologie	21
3.1	Effet de la morphologie de surface	21
3.2	Effet d'un désalignement	25
4	Annexe 2 : Installation expérimentale à l'INL	28

Une interface solide est définie comme étant les quelques couches atomiques situées entre deux solides de nature chimique et cristallographique différente. Ses propriétés peuvent être sensiblement différentes de celles de volume des solides qu'elle sépare. La surface d'un solide est un type particulier d'interface car elle correspond au contact entre un solide et un gaz, un liquide ou le vide.

Un film mince sur un substrat solide est délimité par deux interfaces : une interface du type « solide-solide » et une interface du type « surface ». Les propriétés d'un tel film mince peuvent être profondément affectées par ces deux interfaces et leur interaction. En effet, une couche mince ne peut pas être réduite à une simple tranche de matériau massif dont elle aurait les propriétés. Ses propriétés vont dépendre de son mode d'obtention (par croissance, par collage, etc.) mais aussi des traitements qu'elle et/ou son substrat auront subis (recuit en température, pression, etc.).

Les spectroscopies sensibles à la surface, en particulier celles qui utilisent des particules ayant une forte interaction avec la matière ont beaucoup fait progresser la connaissance physico-chimique des surfaces. Historiquement, ces études doivent beaucoup à la préparation de surfaces modèle (propres, reconstruites, avec des adsorbats, ...) rendue possible par le développement des techniques ultravide (UHV). Ces dernières années, en raison des progrès expérimentaux concernant la fabrication de nano-objets bien contrôlés (en particulier en nanoélectronique), l'intérêt pour la caractérisation physico-chimique des interfaces a considérablement augmenté.

Même, si les méthodes d'analyse des couches minces sont nombreuses et variées dans leur principe, nous nous intéresserons dans ce chapitre exclusivement à l'une d'entre elles :

la photoémission.

La photoémission est une technique d'analyse qui fut largement utilisée pour l'obtention d'informations d'ordre chimique sur la composition des matériaux en particulier, à leur surface. Elle est basée sur l'interaction entre les photons et le cortège électronique des atomes. Pour cela, les électrons émis par effet photoélectrique sont détectés et analysés par un spectromètre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. Cette technique permet de sonder les premiers nanomètres de la surface d'un solide en raison du libre parcours moyen très court des électrons dans la matière.

1 Principe de la photoémission

Le transfert de l'énergie d'un photon à un électron est appelé « effet photoélectrique », découvert en 1902 par J.J. Thomson et P. Lenard et décrit par A. Einstein en 1905 (figure 1.1). Il repose sur la relation de conservation de l'énergie suivante :

$$E_{cin} = h\nu - E_L$$

où E_L est l'énergie de liaison (positive) de l'électron dans l'atome¹, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, E_{cin} l'énergie cinétique de l'électron photoémis. Pour que l'électron soit éjecté de la matière, l'énergie des photons incidents doit être supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans son niveau lié d'origine (niveau de cœur ou bande de valence). Le détecteur compte le nombre d'électrons photoémis en fonction de leur énergie cinétique. Comme la position énergétique des niveaux de cœur dans un atome est fonction de ses nombres quantiques $n\ell$ et de ses liaisons chimiques, il est possible à partir du spectre de photoémission de déterminer la composition chimique d'un matériau.

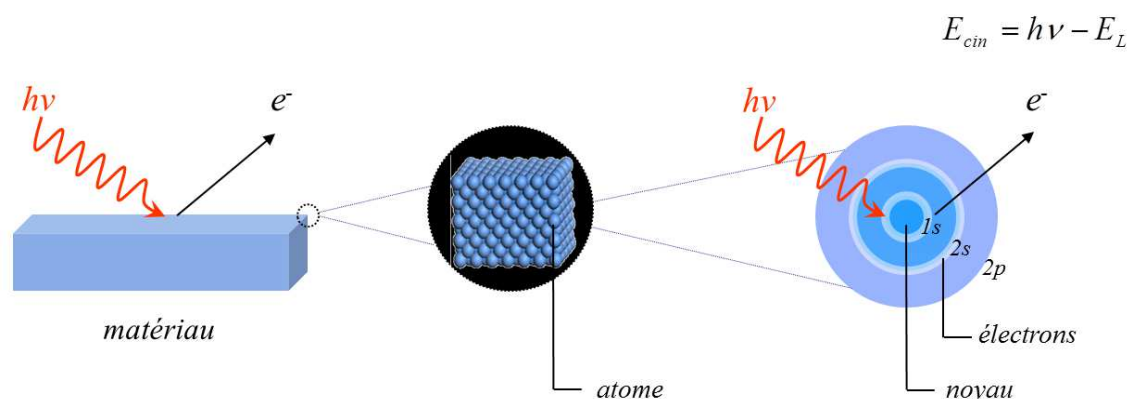


FIGURE 1.1 – Spectroscopie de photoémission : l'irradiation d'un matériau par un flux de photons permet d'identifier les atomes qui le composent et leur environnement car les photoélectrons sont identifiables par l'énergie de liaison du niveau de cœur dont ils sont issus.

1. historiquement, en photoémission, l'énergie de liaison est comptée positivement alors qu'elle devrait être logiquement comptée négativement comme énergie d'un état lié

Une approche complète du processus de photoémission doit prendre en compte les phénomènes suivants :

1. Photoionisation
2. Transfert de l'électron vers la surface
3. Franchissement de la surface

en une seule étape (figure 1.2). Toutefois, une approche plus simple, appelée « modèle à trois étapes » dans lequel le processus de photoémission est décrit en trois parties indépendantes [1] peut se révéler très utile. C'est celle-ci que nous détaillerons dans ce paragraphe.

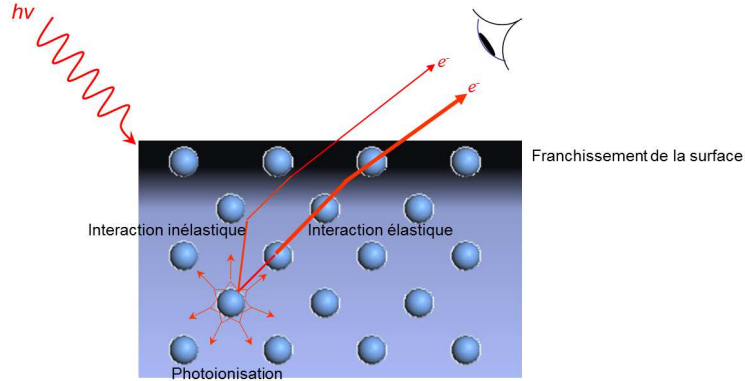


FIGURE 1.2 – Modèle à trois étapes du processus de photoémission.

1.1 Photoionisation

Les fonctions d'onde des électrons dans un atome sont des solutions de l'équation de Schrödinger, qui contient un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle :

$$H_o = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r})$$

où i désigne un électron dans l'atome. L'énergie potentielle totale pour un atome sans interaction avec son environnement est la contribution de plusieurs termes dont l'interaction coulombienne (électron-noyau et électron-électron) qui détermine les nombres quantiques $n\ell$, et l'interaction spin-orbite qui lève la dégénérescence $2(2\ell + 1)$ des niveaux $n\ell$ en deux niveaux libellés $n\ell_j$ avec $j = |\ell - 1/2|$ et $j = \ell + 1/2$ dont la dégénérescence est donnée par $2j + 1$. [2] :

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

A ces termes de symétrie sphérique, il faut ajouter un terme décrivant l'interaction avec l'environnement. Cette interaction dite de « champ cristallin » a la symétrie de l'ordre local de l'atome photoémetteur [3]. De symétrie plus basse que l'hamiltonien précédent, il lève partiellement la dégénérescence [4]. D'autres contributions existent comme l'interaction spin-spin [6].

De l'interaction entre un photon d'énergie $h\nu$ et de polarisation électromagnétique \vec{A} et un atome d'un solide, il peut résulter l'éjection d'un électron de cœur de charge q_e , de

masse m défini par ses nombres quantiques $n\ell$ [7, 8]. Si on considère le processus comme non relativiste et impliquant un seul électron et un seul photon, la perturbation se traduit par la modification de l'opérateur quantité de mouvement de l'électron $\vec{p} \longrightarrow \vec{p} + q_e \vec{A}$, et donc de l'hamiltonien total [9] :

$$H = H_o + \frac{q_e}{2m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{q_e}{2m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{q_e^2}{2m} \vec{A} \cdot \vec{A}$$

Le premier terme H_o représente l'hamiltonien sans interaction et les termes restants constituent la perturbation Δ . Il s'ensuit que la probabilité de transition de l'électron de l'état initial (Ψ_i), vers l'état final (Ψ_f) est donnée par la règle de Fermi :

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto |\langle \Psi_f(N) | \Delta | \Psi_i(N) \rangle|^2$$

La relation de commutation $[\vec{p}, \vec{A}] = i\hbar (\nabla \vec{A})$ combinée avec $\nabla \vec{A} = 0$ en raison de l'invariance par translation dans le solide conduit à l'égalité $\vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{A}$. En négligeant le terme $\vec{A} \cdot \vec{A}$ qui indique un processus à deux photons, la perturbation s'écrit comme $\Delta \propto \vec{A} \cdot \vec{p}$ [9] dans l'équation précédente.

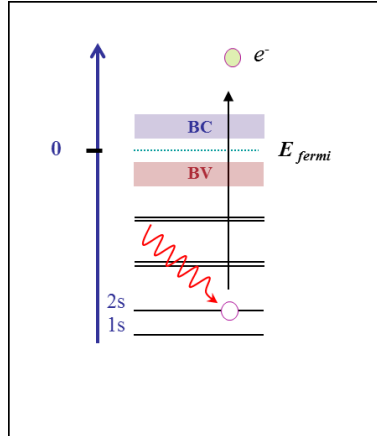


FIGURE 1.3 – Photoionisation d'un niveau de coeur.

Pour calculer la probabilité de photoionisation d'un niveau de coeur $\omega_{i \rightarrow f}$ issu d'un système comportant N électrons, il faut expliciter l'état initial et l'état final (figure 1.3), comme des états propres de l'hamiltonien H_0 :

- L'état initial $\Psi_i(N)$ est un état propre lié d'un système à N électrons. Il peut être décrit comme le couplage de la fonction d'onde $\phi_{i,nl}$ (correspondant à l'orbitale depuis laquelle l'électron d'énergie de liaison E_i est éjecté) avec toutes les fonctions d'onde $\Psi_i(N-1)$ possibles pour tous les électrons liés restants. Les coefficients de couplage/découplage X_c sont tabulés pour les principales configurations $n\ell^N$ [10–13].
- L'état final $\Psi_f(N)$ est le produit d'un état atomique lié du système à $N-1$ électrons et d'un électron libre sortant d'énergie E_f . L'état propre libre monoélectronique $\phi_{f,\vec{k}}$ est caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k} dont le module k est $\sqrt{2mE_f/\hbar^2}$ et dont la direction est celle de la propagation de l'électron. L'interaction entre la fonction d'onde $\phi_{f,\vec{k}}$ et les fonctions d'onde $\Psi_f(N-1)$ d'un système excité à $(N-1)$ électrons, peut ne pas être négligeable [8].

En pratique, le calcul des sections efficaces de photoionisation passe par un calcul du type Hartree-Fock plus ou moins complexe. La tabulation la plus utilisée est celle de Scofield [18,33].

La plupart des dispositifs expérimentaux utilisant des sources non polarisées sont tels que l'angle entre la lumière et la détection est fixé à $54,5^\circ$. La variation de l'angle de détection se fait alors en faisant tourner l'échantillon. Pour les dispositifs utilisant une source synchrotron, la situation est plus complexe puisqu'il faut tenir compte de ce terme d'asymétrie si on fait varier la polarisation de la lumière.

1.1.2 Contribution du système à $N-1$ électrons

Après la photoionisation d'un électron, le système restant à $N - 1$ électrons est laissé dans un état excité. Généralement, ce système se relaxe autour de la vacance électronique afin de faire écran au trou créé. Si cette relaxation n'est pas prise en compte, c'est-à-dire si $\Psi_f(N - 1) = \Psi_i(N - 1)$, en vertu du théorème de Koopmans, le photoélectron a une énergie cinétique E_{cin} qui est directement reliée par la relation d'Einstein à l'énergie de liaison de l'état lié E_i à partir duquel il a été éjecté.

En pratique, des processus multiélectroniques (dus aux interactions des électrons dans les cortèges électroniques) peuvent se manifester généralement sous la forme de composantes satellites de la composante principale :

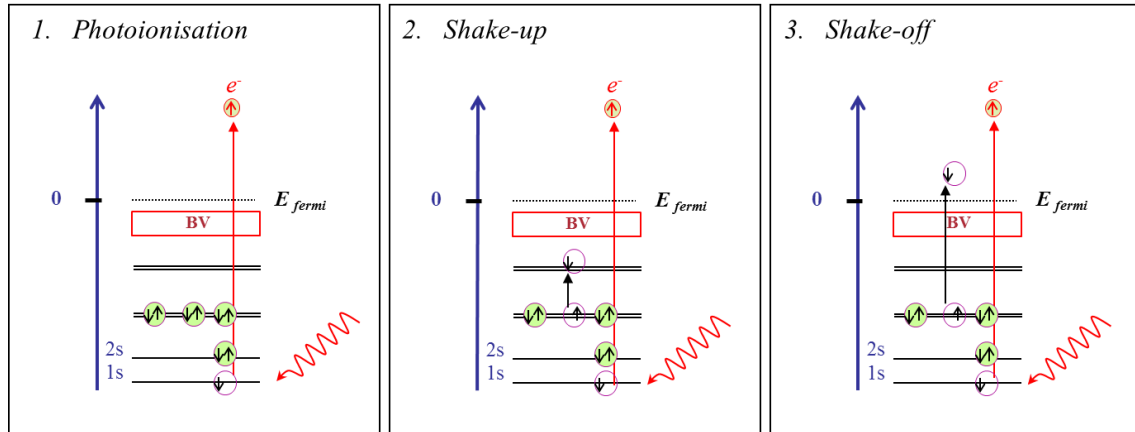


FIGURE 1.5 – Photoionisation et effets multiélectroniques : shake up, shake off.

– Shake up et Shake off

L'effet « shake-up » se produit lorsque l'électron photoémis interagit avec la bande de valence qui lui cède de l'énergie. Cela se traduit par l'apparition d'une composante satellite du côté des fortes énergies de liaison (de quelques eV) par rapport à la composante principale. L'effet « shake-off » se produit lorsqu'un électron de valence est excité dans le continuum (figure 1.5). Dans le spectre de photoémission, cela se traduit par une distribution en énergie continue.

– Couplage trou - électrons de la bande de conduction :

L'interaction des électrons de la bande de conduction d'un métal et de l'électron photoémis conduit à une traine continue du côté des fortes énergies de liaison du pic de photoémission. La forme des composantes de niveau de cœur est asymétrique et souvent modélisée par une fonction Doniach Sunjic [19].

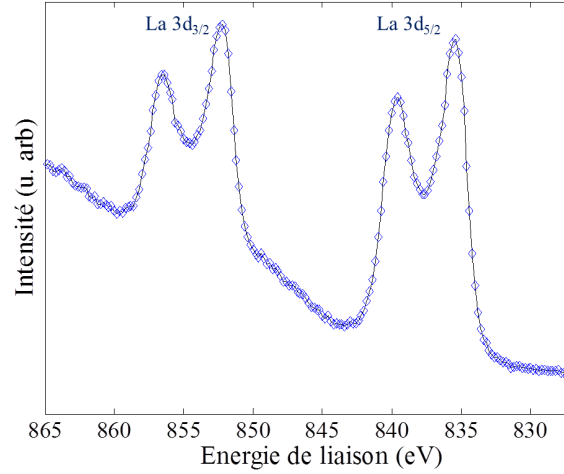
– Multiplets

1. **Couche ouverte : cas des métaux de transition** Dans ce cas, le champ cristallin généré par les atomes environnant l'atome photoionisé est fort et lève la dégénérescence des niveaux de cœur. Ceci se traduit par la présence de plusieurs composantes dans le pic de photoémission d'un niveau de cœur $n\ell$, composantes dont l'intensité relative dépend directement du champ cristallin.
2. **Couche complète : cas des lanthanides** Les multiplets observés dans les niveaux de cœur des lanthanides sont dus à l'interaction entre le trou créé par la photoionisation et les électrons de l'orbitale 4f. Les lanthanides sont des éléments à couche f incomplète. Comme les niveaux 4f et 5d sont très proches, il peut y avoir un transfert d'électrons de l'orbitale 4f vers la valence. La configuration électronique majoritaire est alors [Xe] $4f^n 5d^1 6s^2$ (tableau 1.1). Les électrons de la couche 4f protégés du champ cristallin par des couches complètes externes 5s et 5p ont un comportement quasi-atomique. Le moment angulaire et le spin du trou $n\ell$ peuvent se coupler selon un couplage du type LS avec les électrons $4f^n$ d'un état spectroscopique $^{2S+1}L_{1J_1}$ (tableau 1.1) pour donner une série de satellites libellés (^{2S+1}L) avec $|L_1 - \ell| \leq L \leq L_1 + \ell$ et $|S_1 - s| \leq S \leq S_1 + s$. Nous verrons ce cas de figure avec le gadolinium dans le chapitre suivant.

Dans un composé, il est aussi possible qu'en raison de la proximité des orbitales du coordinat et du lanthanide qu'un transfert de charge lié à la relaxation du système se produise après la photoionisation. C'est le cas du lanthane (La) dans le composé LaAlO_3 de configuration fondamentale [Xe] $4f^0 (5d^1 6s^2)$. La figure 1.6 montre le spectre de photoémission du niveau de cœur 3d avec un doublet correspondant au couplage 3d de configuration $4f^0$ (doublet principal $\text{La} 3d_{5/2,3/2}$ et un doublet satellite correspondant à un transfert de charge de l'orbitale 2p de l'oxygène vers le lanthane.

TABLE 1.1 – Lanthanides : configuration électronique et état spectroscopique à l'état neutre et aux trois degrés d'ionisation (I, II, III). [20]

Atome	Z	Neutre	Ionisation (I)	Ionisation (II)	Ionisation III
La	57	$4f^0 5d^1 6s^2$ $^2D_{3/2}$	$4f^0 5d^2$ 3F_2	$4f^0 5d^1$ $^2D_{3/2}$	$4f^0$ 1S_0
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$ 1G_4	$4f^1 5d^2$ $^4H_{7/2}$	$4f^2$ 3H_4	$4f^1$ $^2F_{5/2}$
Pr	59	$4f^3 6s^2$ $^4I_{9/2}$	$4f^3 6s^1$ $^4I_{9/2}$	$4f^3$ $^4I_{9/2}$	$4f^2$ 3H_4
Nd	60	$4f^4 6s^2$ 5I_4	$4f^4 6s^1$ 5I_4	$4f^4$ 5I_4	$4f^3$ $^4I_{9/2}$
Pm	61	$4f^5 6s^2$ $^6H_{5/2}$	$4f^5 6s^1$ 7H_2	$4f^5$ $^6H_{5/2}$	$4f^4$ 5I_4
Sm	62	$4f^6 6s^2$ 7F_0	$4f^6 6s^1$ $^8F_{1/2}$	$4f^6$ 7F_0	$4f^5$ $^6H_{5/2}$
Eu	63	$4f^7 6s^2$ $^8S_{7/2}$	$4f^7 6s^1$ 9S_4	$4f^7$ $^8S_{7/2}$	$4f^6$ 7F_0
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$ 2D_2	$4f^7 5d^1 6s^1$ $^{10}D_{5/2}$	$4f^7 5d^1$ 9D_2	$4f^7$ $^8S_{7/2}$
Tb	65	$4f^9 6s^2$ $^6H_{15/2}$	$4f^9 6s^1$ 7H_8	$4f^9$ $^6H_{15/2}$	$4f^8$ 7F_6
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$ 5I_8	$4f^{10} 6s^1$ 5I_8	$4f^{10}$ 5I_8	$4f^9$ $^6H_{15/2}$
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$ $^4I_{15/2}$	$4f^{11} 6s^1$ $^4I_{15/2}$	$4f^{11}$ $^4I_{15/2}$	$4f^{10}$ 5I_8
Er	68	$4f^{12} 6s^2$ 3H_6	$4f^{12} 6s^1$ 3H_6	$4f^{12}$ 3H_6	$4f^{11}$ $^4I_{15/2}$
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$ $^2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^1$ $^2F_{7/2}$	$4f^{13}$ $^2F_{7/2}$	$4f^{12}$ 3H_6
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$ 1S_0	$4f^{14} 6s^1$ $^2S_{1/2}$	$4f^{14}$ 1S_0	$4f^{13}$ $^2F_{7/2}$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$ $^2D_{3/2}$	$4f^{14} 6s^2$ 1S_0	$4f^{14} 6s^1$ $^2S_{1/2}$	$4f^{14}$ 1S_0


 FIGURE 1.6 – Spectre XPS du niveau de cœur La4d de la structure LaAlO₃.

1.1.3 Autres effets électroniques : Transition Auger

Lorsqu'un électron a été éjecté d'un niveau de cœur, l'ion résiduel est laissé dans un état excité. La relaxation atomique peut entraîner la désexcitation par réarrangement électronique par l'intermédiaire de deux processus compétitifs : l'un, de type radiatif consistant en l'émission de photons X caractéristiques de l'atome, l'autre, de type non-radiatif consistant en l'émission d'électrons dits « Auger » [21]. Ces deux processus sont montrés dans la figure 1.7. La photoémission Auger se produit entre un état initial une fois ionisé, ca-

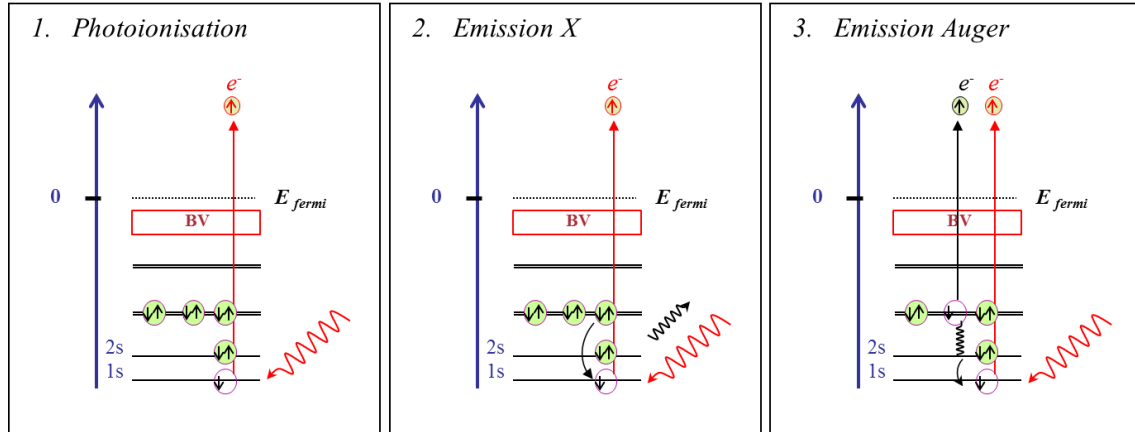


FIGURE 1.7 – Comparaison de la photoionisation, de l'émission X, et de l'émission Auger.

caractérisé par un trou sur une sous-couche i , et un état final deux fois ionisé caractérisé par deux trous sur des sous-couches j et k . L'énergie cinétique d'un électron Auger résultant de la transition noté ijk est égale à :

$$E_c(ijk) = E_l(i) - E_l(j) - E_l^*(k)$$

où E_l^* est l'énergie de liaison d'un électron k pour un atome ayant un trou sur la couche j . Les émissions Auger ont une énergie cinétique indépendante du moyen utilisé pour créer la vacance électronique initiale tel que l'énergie des électrons, des photons.

1.2 Transfert de l'électron vers la surface

Une fois photoémis, l'électron traverse la matière jusqu'à la surface. Durant ce trajet, il va subir des interactions élastiques et inélastiques avec le cortège électronique des atomes.

1.2.1 Interactions inélastiques

Les électrons qui subissent des interactions inélastiques vont perdre de l'énergie et être détectés avec une énergie cinétique plus basse que celle qu'ils avaient à l'origine. Ils vont donc contribuer au fond du spectre de photoémission. Plus l'électron a un trajet long dans le matériau, plus sa probabilité de subir une collision inélastique est grande, et donc plus sa probabilité de se retrouver dans le fond et non dans le pic de photoémission est grande. La distance moyenne franchie par un électron entre deux collisions inélastiques successives s'appelle le libre parcours moyen (λ). Il dépend du matériau lui-même et de la gamme des énergies cinétiques des électrons. La figure 1.8 montre l'évolution du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique [22]. Il est directement proportionnel à l'énergie cinétique au-delà de 100 eV. Pour des photons dans la gamme $h\nu = 1400\text{eV}$, le libre parcours moyen est inférieur à dix nanomètres. Augmenter l'énergie des photons incidents permet de sonder la matière de plus en plus profondément et donc de caractériser des interfaces profondes (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy : HAXPES).

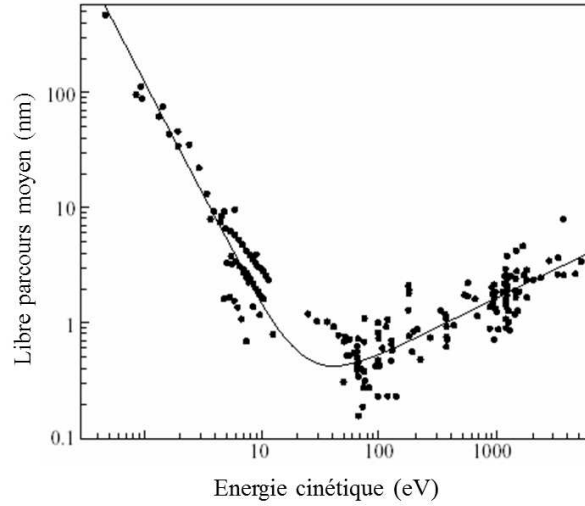


FIGURE 1.8 – Libre parcours moyen λ des électrons dans les matériaux solides en fonction de leur énergie [22] : une compilation de diverses données expérimentales données par les points et une interpolation par une ligne continue $\lambda = A/E^2 + BE^{1/2}$

En pratique, le libre parcours moyen des électrons reste de l'ordre de quelques nanomètres. La formule du libre parcours moyen λ la plus utilisée est celle donnée par Tanuma et Coll [15, 24] :

$$\lambda = E/E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]$$

avec E l'énergie cinétique des électrons, $E_p = 28.8(N_v \rho / M)^{1/2}$ l'énergie des plasmons, ρ la densité du matériau en g. cm^{-3} , N_v la valence du matériau, M la masse molaire, $\beta = -0.0216 + 0.944/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 7.39 \cdot 10^{-4} \rho$, $\gamma = 0.19 \rho^{-0.50}$, $C = 1.97 - 0.91U$, $D = 53.4 - 20.8U$ et $U = N_v \rho / M$ des paramètres empiriques. Cette équation est utilisée

par NIST [25] pour une énergie cinétique des photoélectrons comprise entre 50 eV et 20000 eV. Elle prend en compte uniquement l'interaction inélastique électron-électron dans les atomes et les plasmons de conduction.

L'intensité d'un pic de photoémission provenant d'une profondeur (d) s'atténue en raison des interactions inélastiques [26] dans la matière. L'atténuation est exponentielle et donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(d) = I_0 e^{\frac{-d}{\lambda \cos \theta}}$$

I_0 représente l'intensité initiale, et θ l'angle de propagation des photoélectrons par rapport à la normale à la surface. Cet effet peut être utilisé pour déterminer si un élément chimique est en surface ou enterré [27–30]. En effet, le pic de photoémission d'un élément de surface a un fond linéaire quasi plat alors qu'un pic de photoémission d'un élément enterré va présenter un fond de type « Shirley » plus ou moins accentué. Le fond « Shirley » à une énergie cinétique donnée est proportionnel au nombre total de photoélectrons ayant une énergie cinétique supérieure dans le pic de photoémission considéré [31].

Les électrons secondaires sont des électrons ayant subi de nombreuses interactions inélastiques. Ils se retrouvent dans un fond très haut du côté des faibles énergies cinétiques, comme on peut le constater pour Si dans la figure 1.9.

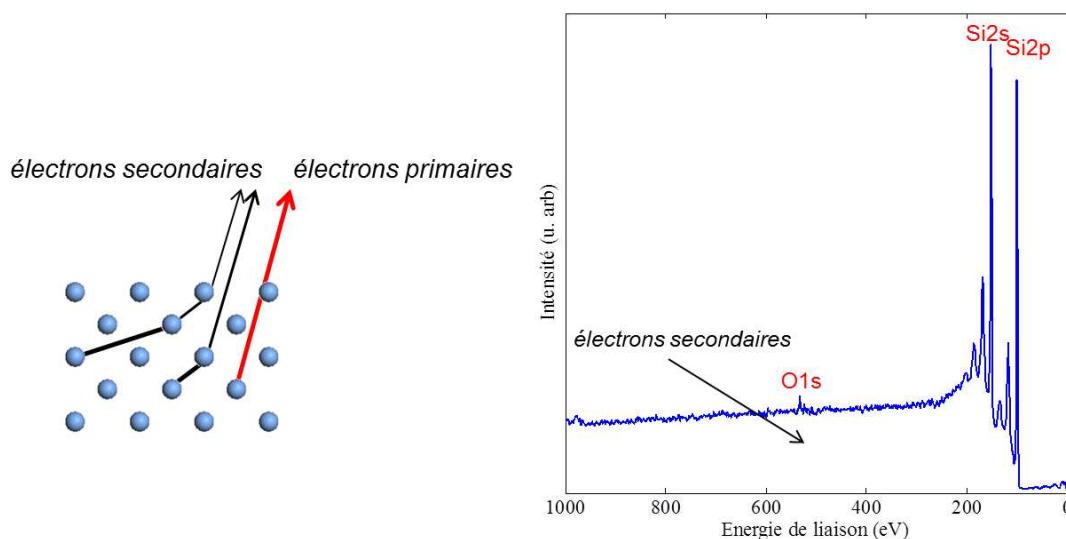


FIGURE 1.9 – Spectre XPS d'un substrat de silicium : contribution des électrons secondaires.

Plasmons Les plasmons sont des oscillations collectives des électrons libres dans le solide et à la surface induites par le passage de l'électron primaire issu du processus de photoémission durant son transfert vers la surface. L'énergie des plasmons est de l'ordre de quelques eV et dépend de l'énergie cinétique des électrons sortants et de la densité d'électrons libres. Les modes de résonance des plasmons ayant des fréquences multiples de ω_0 , les pics dus aux plasmons sont régulièrement espacés dans le spectre de photoémission. L'intensité des plasmons est d'autant plus importante que l'énergie cinétique des photoélectrons primaires est importante. Dans la figure 1.10 on montre la contribution des plasmons dans le spectre de photoémission d'un substrat de silicium pour les niveaux de coeur Si2p et Si2s, obtenus avec une source de photons d'énergie $h\nu = 1486\text{eV}$.

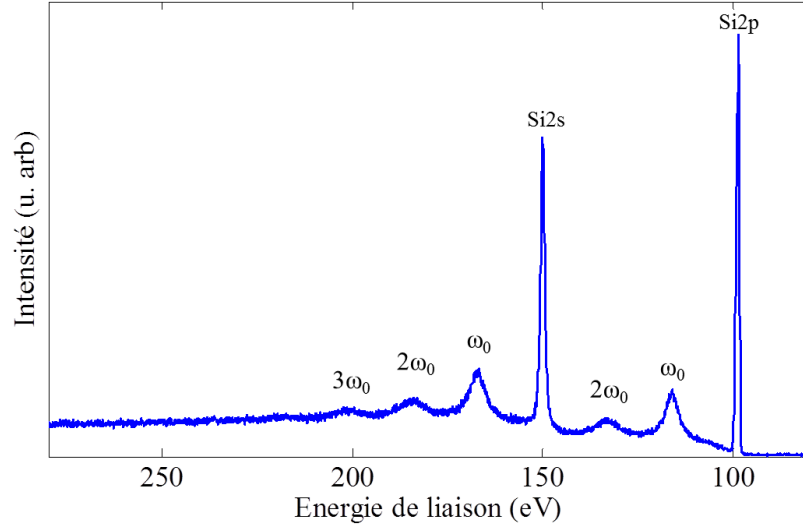


FIGURE 1.10 – Spectre XPS des niveaux de cœur Si2p et Si2s de silicium : la contribution des plasmons.

1.2.2 Interactions élastiques

L'intensité des photoélectrons provenant d'une profondeur (d) s'atténue en raison des interactions inélastiques dans la matière. Toutefois, cette dépendance est modulée par les effets de diffraction dus aux interactions élastiques des photoélectrons avec les cortèges électroniques des atomes. Ces effets sont anisotropes et dépendent principalement de la position des atomes « premiers voisins » de l'atome photoémetteur. Pour calculer l'intensité de diffraction des photoélectrons, il faut expliciter la fonction d'onde des électrons photoémis avant et après la diffusion (figure 1.11).

L'atome émetteur représente une source locale d'électrons libres. La fonction d'onde des photoélectrons émis ϕ_e est une fonction d'onde sphérique $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{e-D}}/r_{e-D}$, si l'angle entre le détecteur et la direction de la lumière est à l'angle magique.

Les photoélectrons détectés dans une direction donnée correspondent à :

- ceux en provenance directe de l'atome émetteur sans diffusion :

$$\phi_e(\vec{r}_{e-D}, \vec{k}) = \phi_0(\vec{r}_{e-D}) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{e-D}}}{r_{e-D}}$$

avec \vec{r}_{e-D} le vecteur entre l'émetteur (e) et le détecteur (D) et $\phi_0(\vec{r}_{e-D})$ est l'amplitude de la fonction d'onde des photoélectrons émis dans la direction \vec{r}_{e-D} par l'atome émetteur .

- ceux ayant subi une diffusion sur un atome voisin

$$\phi_d(\vec{r}_{e-d}, \vec{r}_{d-D}, \vec{k}) = \phi_0(\vec{r}_{e-d}) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{e-d}}}{r_{e-d}} f(\theta_{e-d}) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{d-D}}}{r_{d-D}}$$

avec \vec{r}_{e-d} le vecteur entre l'émetteur (e) et le diffuseur (d), \vec{r}_{d-D} le vecteur entre le diffuseur (d) et le détecteur (D) et $\phi_0(\vec{r}_{e-d})$ est l'amplitude de la fonction d'onde des photoélectrons émis dans la direction \vec{r}_{e-d} par l'atome émetteur. $f(\theta_{e-d})$ est le facteur de diffusion élastique.

- ceux ayant subi plusieurs diffusions successives (diffusion multiple). Nous n'en tiendrons pas compte dans ce paragraphe

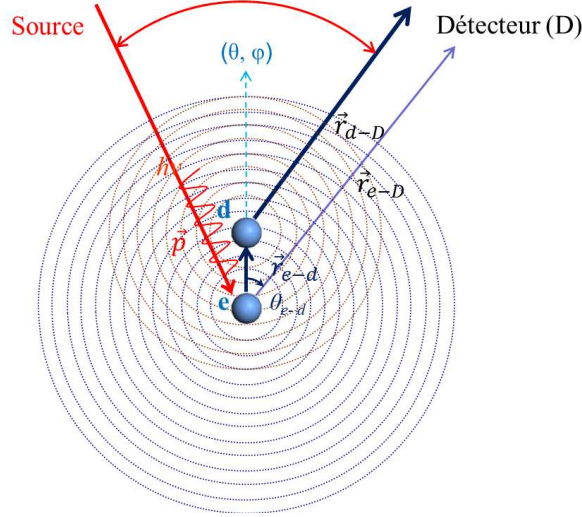


FIGURE 1.11 – Modèle de diffusion en photoémission.

L'atténuation due aux interactions inélastiques pendant la propagation dans le milieu doit être incluse, ce qui donne :

- pour l'onde directe :

$$\phi_e(\vec{r}_{e-D}, \vec{k}) = \phi_0(\vec{r}_{e-D}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{e-D}}}{r_{e-D}} e^{-r_{e-s}/\lambda}$$

- pour l'onde diffusée :

$$\phi_d(\vec{r}_{e-d}, \vec{r}_{d-D}, \vec{k}) = \phi_0(\vec{r}_{e-d}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{e-d}}}{r_{e-d}} f(\theta_{e-d}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{d-D}}}{r_{d-D}} e^{-(r_{e-d}+r_{d-s})/\lambda}$$

où r_{e-s} et $r_{e-d} + r_{d-s}$ sont les distances parcourues jusqu'à la surface, respectivement, sur un trajet direct et sur un trajet avec une diffusion. Dans l'équation donnant la fonction diffusée, le terme $\phi_0(\vec{r}_{e-d}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{e-d}}}{r_{e-d}}$ représente l'onde à son arrivée sur l'atome diffuseur et le terme $f(\theta_{e-d}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{d-D}}}{r_{d-D}}$ la fraction diffusée dans la direction du détecteur. Le facteur de diffusion $f(\theta_{e-d})$ dépend de l'angle θ_{e-d} entre \vec{r}_{e-d} et \vec{r}_{e-D} . En général, il est donné sous la forme d'une amplitude et d'une phase :

$$f(\theta_{e-d}) = |f(\theta_{e-d})| e^{i\delta_d(\theta_{e-d})}$$

L'amplitude de diffusion $|f(\theta_{e-d})|$ et la différence de phase $\delta_d(\theta_{e-d})$ peuvent être calculées en utilisant le logiciel fourni par NIST [25] pour une énergie cinétique des électrons compris entre 50 eV et 300 keV. La diffusion dépend de l'énergie cinétique des électrons (figure 1.12) et du numéro atomique des atomes. Pour une énergie cinétique supérieure à 1000 eV, la diffusion se fait principalement vers l'avant. L'intensité finale s'en trouve amplifiée suivant la direction émetteur-diffuseur (diffusion vers l'avant). Pour des énergies cinétiques plus faibles, la diffusion présente une forme plus complexe avec entre autres, une diffusion non négligeable vers l'arrière. On ne peut pas dans ce cas exclure les interactions multiples. La diffusion vers l'avant est d'autant plus forte que le numéro atomique est plus grand.

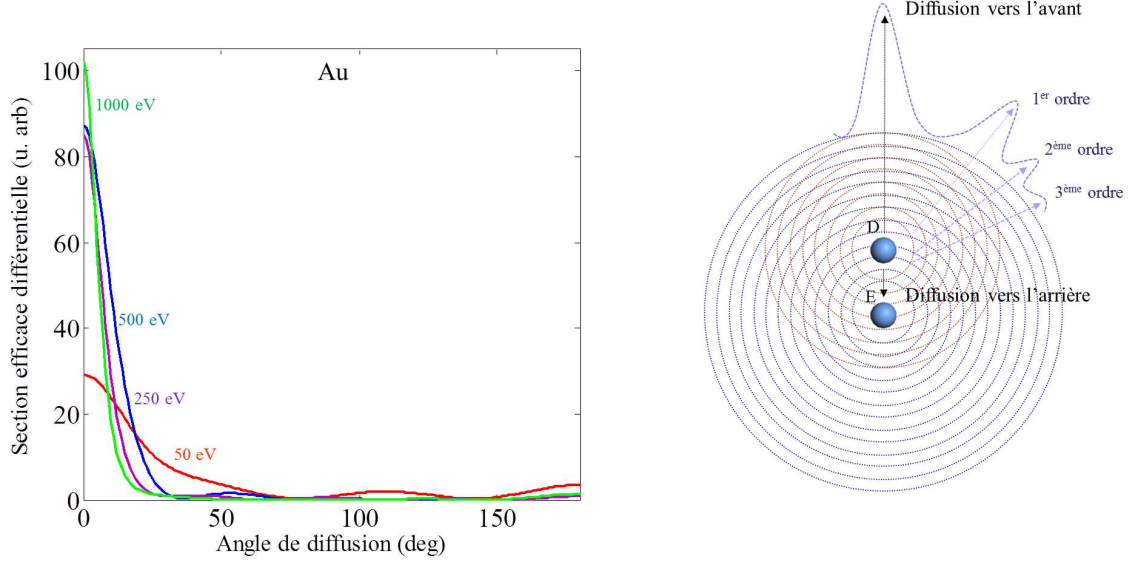


FIGURE 1.12 – (a) Facteur de diffusion atomique en fonction de l'énergie cinétique E_c et de l'angle de diffusion θ_{e-d} (b) le modèle d'interférence des deux ondes sphériques de l'atome émetteur et de l'atome diffuseur.

L'intensité des photoélectrons L'intensité de photoémission est le résultat de l'interférence de l'onde sphérique venant d'un atome émetteur et de celles diffusées par tous les atomes diffuseurs (figure 1.12) [32,33].

$$I = \left| \phi_e(\vec{r}_{e-D}, \vec{k}) + \sum_d \phi_d(\vec{r}_{e-D}, \vec{r}_{e-d}, \vec{k}) \right|^2$$

Lorsque plusieurs atomes de même type sont émetteurs, leur contribution doit être sommée en sommant les intensités. La méthode décrite précédemment est basée sur le calcul de

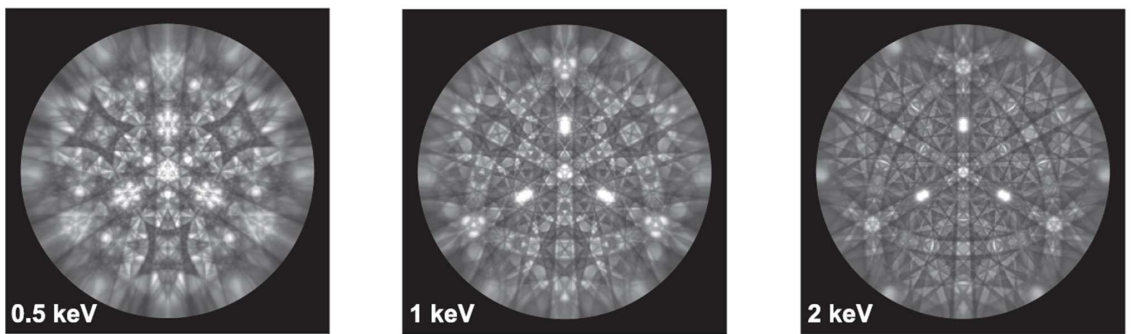


FIGURE 1.13 – Simulation des spectres de diffraction de photoélectrons de Silicium (111) pour les énergies cinétiques indiqués en keV. Les spectres correspondent à une projection stéréographique, soit une variation angulaire pour l'angle azimutal et une variation radiale pour l'angle polaire [34].

la somme des intensités de photoémission en provenance d'amas centrés sur les atomes émetteurs. Cette représentation nous informe principalement sur l'ordre cristallin à courte distance. Il existe une alternative à cette approche basée sur un formalisme en ondes

de Bloch et le théorème de réciprocity [34, 35]. Elle présente l'intérêt de mieux identifier les effets liés à la propagation de l'onde dans le réseau cristallin : les bandes sont bien identifiées et associées aux indices de Miller ($h k l$) correspondant aux angles de Bragg : $\sin(\theta_{Bragg}) = \lambda_e / 2d_{hkl}$, où λ_e représente la longueur d'onde des électrons et d_{hkl} est la distance entre les plans. Les figures de diffraction à haute énergie, supérieure à 1000eV, sont dominées par des bandes de Kikuchi qui tirent leur origine de la diffraction dynamique des photoélectrons sur les plans atomiques d'un cristal (figure 1.13).

1.3 Franchissement de la surface

Le photoélectron ne peut quitter le solide que si son énergie dans la direction normale à la surface est suffisante pour franchir le saut de potentiel de surface W_e .

$$(\hbar k_{\perp})^2 / 2m > W_e$$

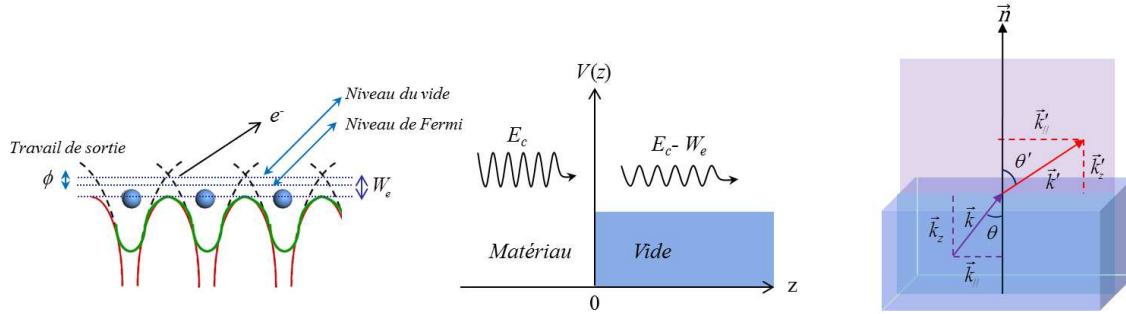


FIGURE 1.14 – Franchissement de la surface ou interface : variation de l'énergie et de la direction du vecteur d'onde final.

Cette différence de potentiel appelée «Inner potential» représente la différence d'énergie entre la moyenne du potentiel attractif des noyaux et le niveau du vide qui modifie l'énergie cinétique E_f de photoélectron dans le solide et donc la norme du vecteur d'onde k du faisceau d'électrons détectés (figure 1.14). L'énergie cinétique de photoélectron après franchissement de la surface s'exprime ainsi par la relation $E'_f = E_f - W_e$; la relation $E'_f = h\nu - E'_L$ définit alors une énergie de liaison par rapport au niveau du vide.

En franchissant la surface, la composante de \vec{k} parallèle à la surface est conservée

$$\vec{k}_{//} = \vec{k}'_{//} + \vec{g}_s$$

avec \vec{g}_s est le vecteur réciproque de surface .

D'un point de vue expérimental, l'électron détecté par un spectromètre ressent une différence de potentiel égale à la différence de travail de sortie $\Delta\phi$ du spectromètre et du solide dont les niveaux de Fermi sont alignés.

2 Photoémission pour l'étude des interfaces

2.1 Spectre de photoémission

Un pic de photoémission dépend de

- L'interaction coulombienne qui détermine les raies des niveaux de coeur $n\ell$:

- L'interaction de spin orbite qui lève la dégénérescence $2(2\ell + 1)$ des niveaux $n\ell$ en 2 niveaux libellés $n\ell_j$ avec $j = |\ell - 1/2|$ et $j = \ell + 1/2$ dont la dégénérescence est donnée par $2j + 1$. Ainsi un état $2p$ donne un multiplet de spin-orbite $2p_{1/2,3/2}$ dont les intensités sont dans le rapport 1/2. De même, un état $4f$ donne un multiplet de spin-orbite $4f_{5/2,7/2}$ dont les intensités sont dans le rapport 2/3.
- Dans les complexes de métaux de transition, la théorie des multiplets atomiques n'est pas utilisable parce que les effets de champ cristallin sont trop grands et priment sur l'interaction de spin orbite [36]. Comme l'interaction de spin orbite, l'interaction de champ cristallin lève la dégénérescence des niveaux $n\ell$ mais différemment [37]. Ainsi, un niveau $3d$ de dégénérescence 10 (2 fois 5) a sa dégénérescence levée par un champ cristallin de symétrie cubique en e_g^3 de dégénérescence 4 (2 fois 2) et t_{2g}^3 de dégénérescence 6 (2 fois 3) [4].

Le spectre de photoémission peut comporter des contributions dues à différents processus multiélectroniques liés à la photoionisation comme les shake-up, shake-off, plasmons de surface et de volume, les multiplets, etc, mais aussi d'autres processus de relaxation multiélectroniques comme les transitions Auger.

2.1.1 Déplacement chimique

La photoémission est historiquement connue comme une technique pour déterminer les espèces chimiques présentes dans un échantillon, hormis l'hydrogène, en analysant la position énergétique des pics de photoémission. Cette position énergétique des niveaux de cœur d'un atome dépend non seulement de sa nature mais aussi du nombre et de la nature des liaisons qu'il a établi avec son environnement via ses électrons de valence. Il s'en suit de petites variations de l'énergie de liaison de ces pics de photoémission, variations appelées « déplacements chimiques » qui sont des caractéristiques d'un atome particulier dans un composé chimique particulier.

Les mesures de l'énergie de liaison et donc du déplacement chimique peuvent parfois être difficiles.

- dans le cas des isolants, la photoionisation entraîne l'apparition de charges positives à la surface qui peuvent ne pas être compensées par les électrons environnants. Cet effet de charge s'accompagne souvent d'un déplacement du spectre de photoémission vers les hautes énergies de liaison. On utilise alors un canon à électrons dit « Flood gun » pour compenser ce décalage, mais le résultat est souvent décevant car instable.
- l'énergie de liaison devrait être mesurée en prenant le niveau de Fermi comme référence. Comme cela est souvent très compliqué, l'analyse des spectres de photoémission s'effectue généralement en énergie relative, c'est-à-dire, en mesurant des décalages en énergie par rapport à une composante référence (par exemple le carbone C1s) au lieu d'énergies absolues.

2.1.2 Forme de pic de photoémission

Le pic de photoémission se présente sous la forme d'une convolution d'une fonction lorentzienne représentant la largeur naturelle du niveau lié par une fonction gaussienne représentant l'élargissement instrumental (source + spectromètre). Afin d'en déduire les principaux paramètres (intensité, largeur à mi-hauteur abrégée FWHM pour full width at half-maximum, position, la contribution lorentzienne), les spectres sont souvent ajustés par une pseudo-fonction de Voigt² [5] qui est la somme d'une fonction gaussienne et d'une

2. La fonction Voigt est le produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne ayant le même sommet.

fonction lorentzienne ayant la même position et la même aire. Le facteur de proportionnalité V_c est appelé facteur de Lorentz ou coefficient de la fonction Voigt.

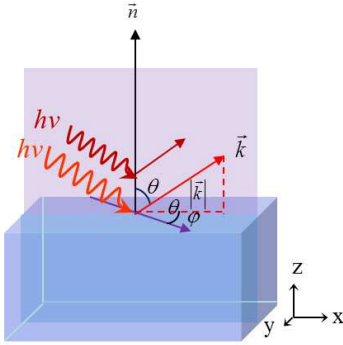
- Dans le cas des isolants, la contribution gaussienne prime souvent sur la contribution lorentzienne en raison de l'élargissement lié à l'effet de charge.
- Dans un composé métallique, les électrons de la bande de conduction interviennent fortement dans le processus de photoémission. Une partie de l'énergie du photon incident est dissipée dans cette interaction. Il en résulte une asymétrie du pic de photoémission qui présente une traîne du côté des basses énergies cinétiques. Ces pics sont modélisés par une fonction de Doniach-Sunjic [19].

2.2 Photoémission résolue en angle

La photoémission résolue en angle est une technique dérivée de la photoémission standard [38–40]. Elle s'intéresse à la variation de l'intensité des photoélectrons en fonction du vecteur d'onde des photoélectrons $\vec{k}(|\vec{k}|, \theta, \phi)$, où $|\vec{k}|$ est la norme, θ est l'angle polaire défini par rapport à la normale et ϕ est l'angle azimutal défini par rapport à un axe arbitraire dans le plan (figure 1.15). Elle se dérive sous deux modes :

- En variant la norme du vecteur d'onde $|\vec{k}|$
- En variant la direction du vecteur d'onde \vec{k}

a. Variation de la norme de vecteur d'onde



b. Variation de la direction de vecteur d'onde

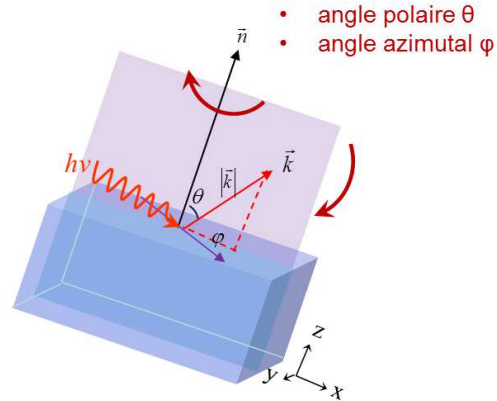


FIGURE 1.15 – Photoémission résolue en angle : (a) variation de la norme de vecteur d'onde, (b) variation de la direction de vecteur d'onde.

2.2.1 Variation de l'intensité en fonction de la norme de \vec{k}

Ce mode de mesure dit ARPES (pour Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy) est une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de la structure électronique des surfaces. En mesurant l'énergie cinétique E_{cin} et la distribution des photoélectrons dans la bande de valence d'un échantillon en fonction de la norme du vecteur d'onde \vec{k} , on peut obtenir une cartographie de dispersion, appelée structure de bandes (figure 1.16). Elle montre la dépendance de la densité d'états électroniques en fonction du vecteur d'onde. Ceci permet d'étudier la structure électronique : bande interdite, états au niveau de Fermi, états dans la bande interdite, etc. Les mesures sont adaptées à une dispersion dans la direction parallèle à la surface en raison de la conservation du moment parallèle $\vec{k}_{//}$ contrairement au moment perpendiculaire \vec{k}_{\perp} . La variation de la norme de vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$ des photoélectrons est

obtenue soit à un angle d'analyse fixe (θ, ϕ) et en éclairant avec une source de photons dont on fait varier l'énergie $\hbar\nu$ continument, soit à une énergie de photons fixe et en mesurant la dispersion en angle de l'énergie des photoélectrons.

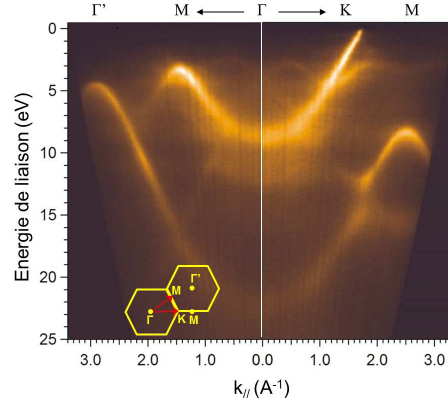


FIGURE 1.16 – Structure de bandes du graphène : cartographie de la bande de valence en fonction de la norme du vecteur d'onde parallèle à la surface (énergie des photons incidents).

2.2.2 Variation de l'intensité en fonction de la direction de \vec{k}

Ce mode appelé « diffraction des photoélectrons (XPD) » est une des méthodes utilisées pour étudier la structure cristallographique des surfaces [41]. Cette technique inclut toutes les informations sur les propriétés chimiques, l'arrangement atomique, la direction des liaisons et la symétrie. Elle mesure la variation de l'intensité des photoélectrons des niveaux de cœur ou de la bande de valence d'un échantillon, en variant l'angle d'analyse (θ, ϕ) et en gardant la source des photons à une énergie donnée. Généralement, la variation de l'angle d'analyse (θ, ϕ) est obtenue en changeant la position de l'échantillon par rapport à une géométrie fixe de la lumière incidente et du détecteur. Pour la photoémission des niveaux de cœur, elle mesure principalement la diffraction sur les atomes « proches voisins », soit l'ordre cristallographique à courte distance. Cette technique présente deux types de mesures.

Les courbes polaires mesurent la variation d'intensité en fonction de l'angle polaire, en fixant l'angle d'analyse azimutal (figure 1.17). Elle est utilisée pour obtenir des informations sur l'orientation cristallographique et d'éventuelles contraintes structurales hors plan. En raison des interactions inélastiques, l'intensité des photoélectrons varie en fonction du trajet des photoélectrons jusqu'à la surface. Cette mesure n'est donc pas à profondeur d'analyse constante, elle est sensible à la morphologie de la couche de surface.

Les courbes azimutales mesurent la variation d'intensité en fonction de l'angle azimutal, en fixant l'angle d'analyse polaire (figure 1.17). Elle est utilisée pour obtenir des informations sur l'orientation cristallographique dans le plan donc les relations d'épitaxie et la symétrie cristalline. Contrairement aux courbes polaires, le trajet des photoélectrons vers la surface pour les courbes azimutales est identique, ce qui implique une profondeur d'analyse fixée pour l'angle polaire donné.

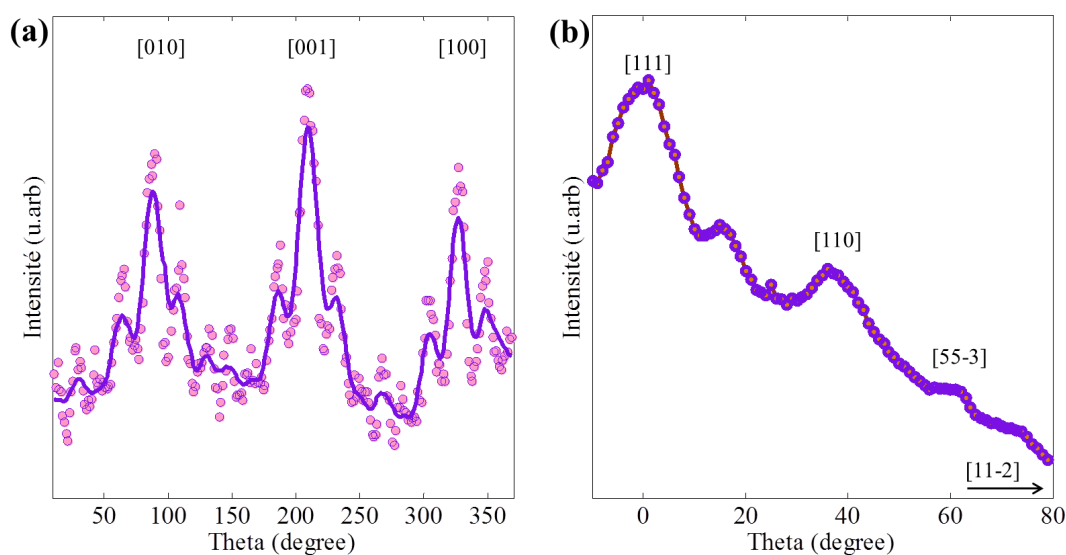


FIGURE 1.17 – Diffraction des photoélectrons (XPD) sur un substrat de Si(111) pour les photoélectrons de niveau de coeur Si2p : (a) courbe de diffraction azimutale à l'angle polaire 54.5° et (b) courbe polaire dans les plans (-110).

2.3 Photoémission résolue en temps

La photoémission résolue en temps est une technique dérivée de la photoémission standard. Elle suit la variation d'un spectre de photoémission des niveaux de cœur en fonction du temps pour mesurer le temps de vie d'un phénomène. Ces mesures sont réalisées avec des détecteurs ultra rapides (jusqu'à la picoseconde). Il faut que les échantillons soient éclairés avec un flux important de photons. Nous avons utilisé ce mode pour étudier des échantillons pendant un recuit [11], bien que ce ne soit pas son utilisation première.

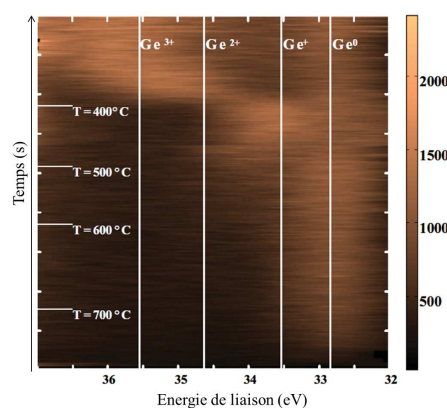


FIGURE 1.18 – Cartographie de température : la désorption pendant le recuit de germanium déposé sur l'oxyde SrTiO₃ [11].

En résumé, la photoémission constitue un outil efficace pour caractériser les surfaces et les interfaces. Elle doit être complétée par d'autres techniques de caractérisation, morphologique comme la microscopie à force atomique, structurale comme la diffraction des rayons X, la diffraction des électrons de faible énergie (LEED) ou de haute énergie (RHEED).

3 Annexe 1 : Effets de la morphologie

3.1 Effet de la morphologie de surface

Pour les systèmes comportant une couche mince sur un substrat massif l'intensité totale des photoélectrons dépend de la géométrie au travers de l'angle d'analyse mais aussi de la morphologie de la couche mince. La variation de l'intensité d'un pic d'un niveau de cœur avec l'angle polaire peut permettre d'obtenir des informations sur la morphologie de la couche mince et de caractériser son mouillage. En effet, l'intensité des photoélectrons décroît exponentiellement comme $e^{-d/\lambda}$ avec λ le libre parcours moyen et d la distance entre l'atome photoémetteur et la surface. Suivant que la couche de surface est un film mince ou est constituée d'îlots, l'intensité totale mesurée va varier. Pour s'en convaincre, il suffit de faire la comparaison entre une surface strictement 2D et une surface avec le même quantité de matière mais répartie en îlots sphériques présentant un angle de mouillage croissant comme dans la figure 1.19. L'intensité des photoélectrons émis par la couche augmente quand l'angle polaire θ augmente pour les angles de mouillage inférieurs à 90° mais diminue pour les couches avec un indice de mouillage supérieurs à 90° .

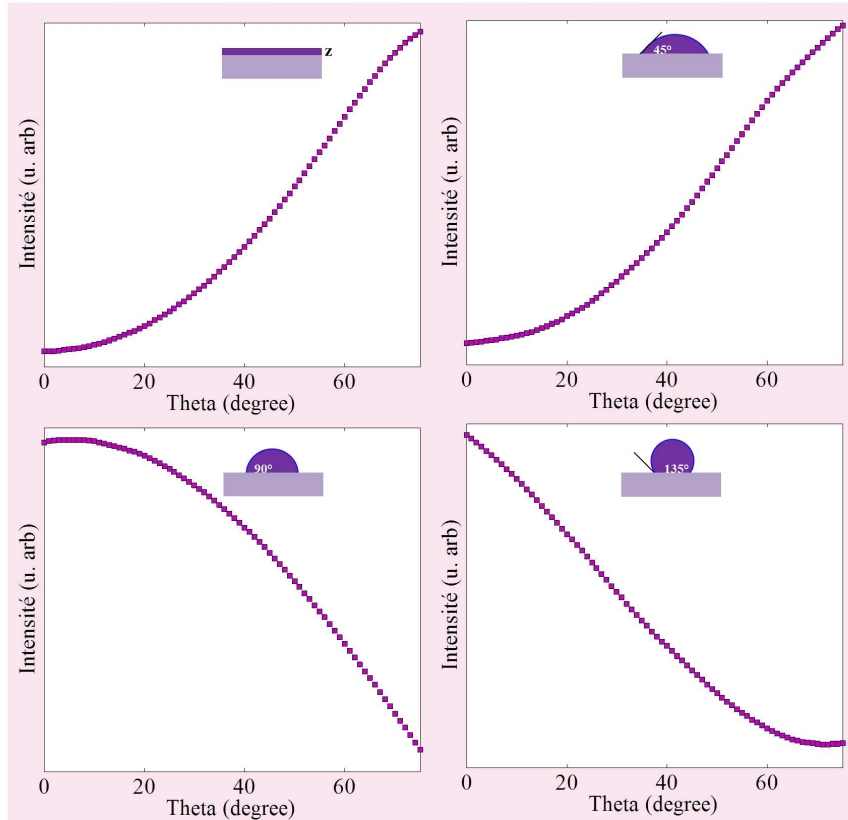


FIGURE 1.19 – Effet de la morphologie sur le fond de spectre de photoémission

Programme sous Matlab

1- Fonctions de discrétisation des surfaces

1-quart de sphère

```
function [sur] = Surface_Sphere(R,delta)

i=0;
for x=0:delta:2*R
for y=0:delta:R
if sqrt((x-R)^2+y^2)<=sqrt(3)*R/2
i=i+1;
sur(i,1)=x;
sur(i,2)=y;
sur(i,3)=real(sqrt(R^2-((x-R)^2+y^2))-R/2);
else
end
end
end
end
```

2-quarts de sphère

```
function [sur] = Surface_Sphere(R,delta)
i=0;
for x=0:delta:2*R
for y=0:delta:R
if sqrt((x-R)^2+y^2)<=R
i=i+1;
sur(i,1)=x;
sur(i,2)=y;
sur(i,3)=abs(sqrt(R^2-((x-R)^2+y^2)));
else
end
end
end
end
```

3-quarts de sphère

```
function [sur] = Surface_Sphere(R,delta)
i=0;
for x=0:delta:2*R
for y=0:delta:R
if sqrt((x-R)^2+y^2)<=R
i=i+1;
sur(i,1)=x;
sur(i,2)=y;
sur(i,3)=real(R/2+sqrt(R^2-((x-R)^2+y^2)));
end
if (sqrt((x-R)^2+y^2)<=R) && (R/2-sqrt(R^2-((x-R)^2+y^2))>=0)
i=i+1;
sur(i,1)=x;
sur(i,2)=y;
sur(i,3)=R/2-sqrt(R^2-((x-R)^2+y^2));
end
end
end
end
```

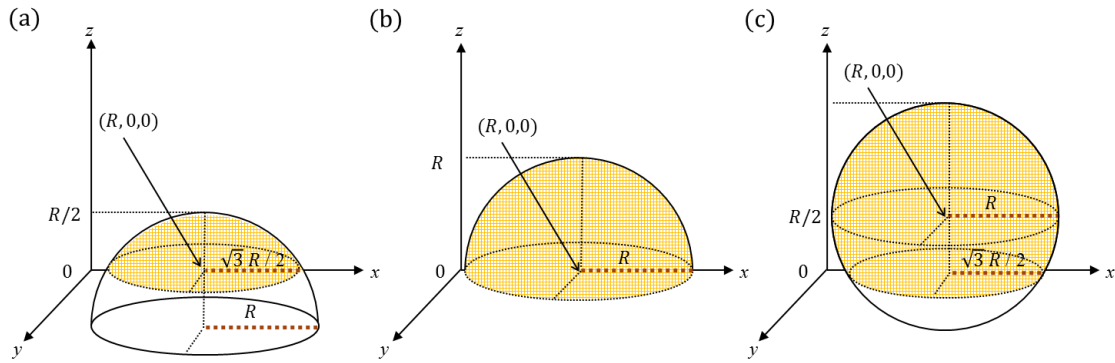


FIGURE 1.20 – Discretisation des surfaces : (a) 1-quart de sphère, (b) 2-quarts de sphère et (c) 3-quarts de sphère

2- Programme principe commun aux trois fonctions

```
clear
close all
```

```
% Paramètres
```

```
lambda=0.1; % libre parcours moyen
delta =0.02; % pas de discrétisation
R=0.3047; % Rayon de courbure
```

```
[sur]= Surface _ Sphere(R,delta);
[m,k]= size(sur);
```

```
% Discrétisation dans le volume et calcul d'intensité
```

```
l=1;
for Theta=0:80
    volumeI=[];
    volume=[];
    for j=1:m
        n_pas= round(sur(j,3)/(sind(90-Theta)*delta));
        for n=1:1:n_pas
            x= sur(j,1)-n*delta*cosd(90-Theta);
            y= sur(j,2);
            z= sur(j,3)-n*delta*sind(90-Theta);
            if (z >= 0) && (z <= sqrt(R^2-(R-x)^2-y^2))
                volume(l,1)=x+delta*cosd(90-Theta);
                volume(l,2)=y;
                volume(l,3)=z+delta*sind(90-Theta);
                volume(l,4)=sur(j,1);
                volume(l,5)=sur(j,2);
                volume(l,6)=sur(j,3);
                volume(l,7)=sqrt((volume(l,1)-volume(l,4))^2+(volume(l,3)-volume(l,6))^2);
                volumeI(l)=exp(-volume(l,7)/lambda);
                l=l+1;
            else
                end
```

```
end
end
som(Theta+1,1) = sum(volumeI);
som(Theta+1,2) = Theta
end
```

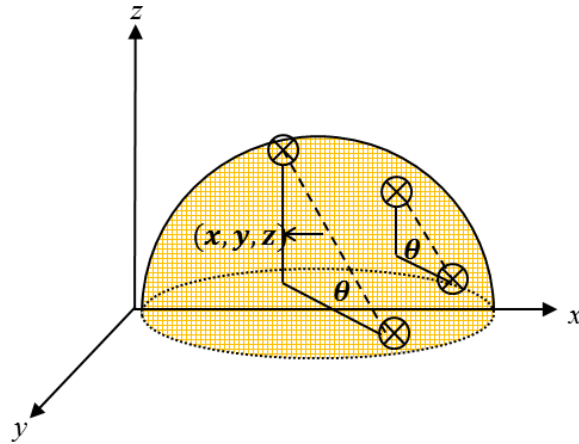


FIGURE 1.21 – Discrétisation dans le volume à partir de la surface

Ce calcul propose une illustration de l'effet de morphologie sur la variation d'intensité des photoélectrons issus d'une couche mince en fonction de l'angle polaire pour un volume donné.

Par ailleurs, le calcul d'intensité de photoélectrons dans une couche mince d'épaisseur z obéit à la fonction analytique $(1 - e^{-z/\lambda \cos \theta})$.

```
clear
close all
% Paramètres
lambda=0.1; % libre parcours moyen
e=0.125;    % épaisseur

% Calcul d'intensité
for Theta=0:80
som(Theta+1,2) = 1-exp(-e/(lambda*sind(90-Theta)));
som(Theta+1,1) = Theta;
end
% Illustration de la variation de l'intensité de photoélectrons
figure(1)
hold on
plot( som(:,1),som(:,2),'black+')
```

3.2 Effet d'un désalignement

Dans un appareillage ayant une géométrie fixe de détecteur et de source de photons, les mesures de photoémission angulaire (θ_s, ϕ_s) se font en inclinant (courbes polaires) ou en tournant (courbes azimutales) après une inclinaison l'échantillon. Une légère désorientation (θ_t, ϕ_t) de la normale à l'échantillon par rapport aux axes de rotation définis par la géométrie de l'appareillage revient à trouver les angles d'inclinaison et de rotation (θ_e, ϕ_e) par rapport aux axes de rotation définis par l'échantillon :

$$\begin{pmatrix} \cos \theta_e \cos \phi_e \\ \cos \theta_e \sin \phi_e \\ \sin \phi_e \end{pmatrix} = T(\theta_t, \phi_t) \begin{pmatrix} \cos \theta_s \cos \phi_s \\ \cos \theta_s \sin \phi_s \\ \sin \phi_s \end{pmatrix}$$

avec

$$T(\theta_t, \phi_t) = \begin{pmatrix} \cos^2 \phi_t + \sin^2 \phi_t \cos \theta_t & \cos \phi_t \sin \phi_t (1 - \cos \theta_t) & \sin \phi_t \sin \theta_t \\ \cos \phi_t \sin \phi_t (1 - \cos \theta_t) & \sin^2 \phi_t + \cos^2 \phi_t \cos \theta_t & \cos \phi_t \sin \theta_t \\ -\sin \phi_t \sin \theta_t & \cos \phi_t \sin \theta_t & \cos \theta_t \end{pmatrix}$$

1. Position de départ $(\theta_s, \phi_s) = (0, 0)$
 $(\theta_e, \phi_e) \neq (0, 0)$

2. Variation de la position $(\theta_s, \phi_s) \neq (0, 0)$

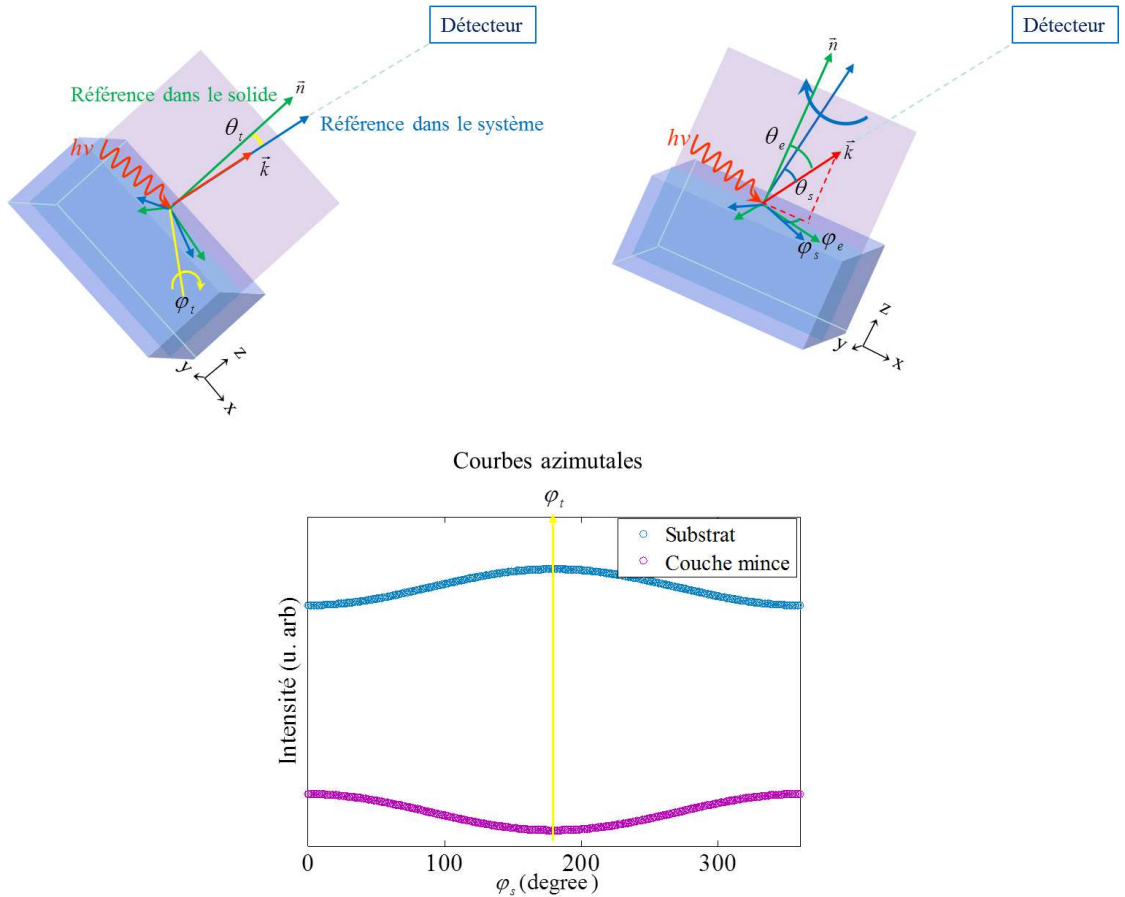


FIGURE 1.22 – Variation de l'intensité de photoélectrons en fonction de tilt mécanique

Cet effet conduit pour les courbes polaires à un simple décalage de la courbe par θ_t , mais pour les courbes azimutales à une modulation, en particulier dans le cas des couches

minces. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer le cas d'un film mince d'épaisseur d_f déposé sur un substrat d'épaisseur d_s . Les intensités pour un niveau de cœur du film et un niveau de cœur du substrat sont données par la formule classique :

$$\begin{cases} I_f = I_o^f \left(1 - e^{\frac{-d_f}{\lambda \cos \theta}} \right) \\ I_s = I_o^s \left(1 - e^{\frac{-d_s}{\lambda \cos \theta}} \right) e^{\frac{-d_f}{\lambda \cos \theta}} \end{cases}$$

où θ est l'angle entre la normale à l'échantillon et le détecteur. Si l'échantillon est parfaitement aligné, cet angle θ est constant et la courbe azimutale à l'angle polaire θ est une courbe complètement plate. Par contre, s'il y a un désalignement, il y a une dépendance de l'angle θ envers l'angle ϕ et la courbe azimutale présente une ondulation (figure 1.22). Il est important de noter que les ondulations de l'intensité pour la couche mince et pour le substrat sont en opposition de phase. Cet effet peut permettre, par exemple, l'identification de la position d'éléments, à la surface ou à l'interface d'une hétérostructure.

Programme sous Matlab

```
clear
close all

% Paramètres
Theta_cor= 1.0; % angle de rotation correspondant au désalignement du solide.
Phi_cor= 90.0; % axe de rotation correspondant au désalignement du solide.
Theta= 70.0; % angle polaire dans le système.

c= cosd(Theta_cor);
s= sind(Theta_cor);
a= cosd(Phi_cor);
b= sind(Phi_cor);

% La rotation du solide est décrite par rapport à la référence dans le système.
i=0;
for Phi= 0:360 % angle azimutal dans le système
R= [a^2+c*b^2 a*b*(1-c) b*s; a*b*(1-c) b^2+c*a^2 -a*s; -b*s a*s c];
v= [cosd(Theta)*cosd(Phi) cosd(Theta)*sind(Phi) sind(Theta)];
v_r= R*v';

X= v_r(1);
Y= v_r(2);
Z= v_r(3);

[PHI,THETA,R]= cart2sph (X,Y,Z);

i=i+1;
Substrat(i,1:2)= [PHI*180/pi,exp(-0.5/sind(THETA*180/pi))];
T_layer(i,1:2) = [PHI*180/pi,1-exp(-0.5/sind(THETA*180/pi))];
end

Phi=0:360;

% Illustration de la variation de l'intensité de photoélectrons
```

```
figure(1)
plot (Phi,Substrat(:,2),'b o')
hold on
plot (Phi,T_layer(:,2),'r o')

xlabel('Phi (Degrée)');
ylabel('Intensité (u. arb)');
legend ('Substrat','Couche mince');
```

4 Annexe 2 : Installation expérimentale à l'INL

Dans cette thèse, nous avons utilisé le spectromètre de photoémission VSW installé dans la salle blanche de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) (figure 1.23). Les échantillons étudiés possèdent souvent une surface sensible à l'air, ce qui nécessite de travailler dans un environnement contrôlé. A l'INL, leur étude peut se faire en utilisant le transfert sous vide qui lie le spectromètre et les réacteurs d'épitaxie par jets moléculaires dans lesquels ils ont été fabriqués. Trois réacteurs sont dédiés à la croissance contrôlée des semi-conducteurs III-V et des oxydes (couches minces, boîtes, ou nanofils).

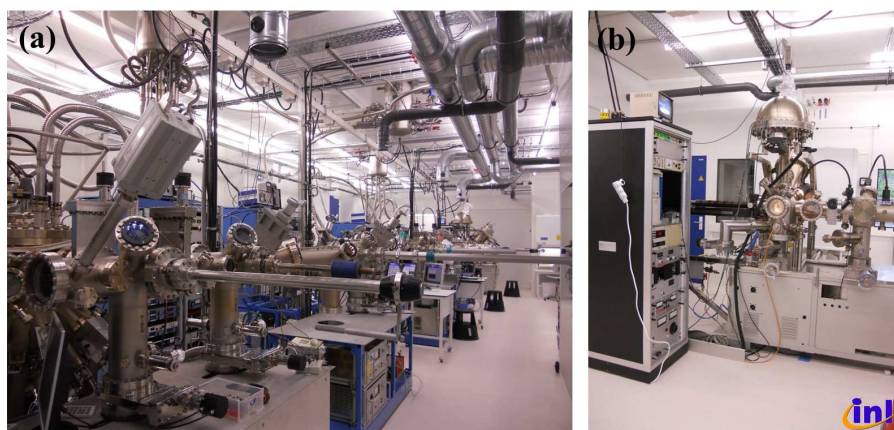


FIGURE 1.23 – La salle blanche de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) (à gauche) et le spectromètre des photoélectrons (à droite).

Les rayons X sont engendrés en bombardant une anode d'aluminium avec des électrons de haute énergie émis par un filament. La source est associée à un monochromateur qui permet de sélectionner uniquement la raie principale $AlK\alpha$ et d'obtenir un rayonnement monochromatique (1486 eV). L'angle formé entre la direction d'incidence des photons et la direction de l'optique d'entrée des photoélectrons est l'angle magique. Une fois émis, les photoélectrons sont collectés par un ensemble de lentilles électrostatiques retardatrices ou accélératrices et focalisés sur la fente d'entrée d'un analyseur hémisphérique qui fonctionne en mode « énergie constante ». Ce mode d'utilisation permet d'obtenir un spectre avec une résolution constante sur tout le domaine des énergies cinétiques mais a pour inconvénient de diminuer la transmission des photoélectrons lorsque l'énergie cinétique augmente. Par conséquent, il est difficile d'estimer quantitativement les concentrations relatives des éléments chimiques détectées en comparant seulement l'aire sous les pics de photoémission pondérée par la section efficace de photoémission.

L'angle d'ouverture angulaire de l'optique d'entrée du spectromètre est de l'ordre de 3° , ce qui permet de travailler en mode « résolution angulaire ». Le spectromètre est équipé d'un canon à électrons (« flood gun ») qui permet de compenser un effet de charge.

La rotation (polaire ou azimutale) de l'échantillon nécessaire à une acquisition en mode XPD est contrôlée manuellement ou automatiquement par les moteurs pas à pas. Le système informatique gère l'acquisition et les mouvements de rotation de l'échantillon.

Bibliographie

- [1] W. Spicer, Phys. Rev. **112**, 114 (1958).
- [2] B. R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1963).
- [3] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, Multiplets of transition metal ions in crystal, academic press, new york, (1970).
- [4] F. de Groot, Coordination chemistry reviews **249**, 31 (2005).
- [5] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings Applied Crystallography **20**, 79 (1987).
- [6] P. D. Johnson, Reports on Progress in Physics **60**, 1217 (1997).
- [7] G. Hollinger, thèse, Université Claude Bernard, Lyon 1 (1979).
- [8] S. Hufner. (2010). Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications. Springer(2003).
- [9] J. B. Pendry, Surface science **57**, 679 (1976).
- [10] G. Racah, Phys. Rev. **61**, 186–197 (1942).
- [11] G. Racah, Theory of Complex Spectra. II, Phys. Rev. **62**, 438 (1942).
- [12] G. Racah, Theory of Complex Spectra. III, Phys. Rev. **63**, 367 (1943).
- [13] G. Racah, Theory of Complex Spectra. IV, Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).
- [14] A.R. Edmonds, angular momentum in quantum mechanics, princeton university press (1957).
- [15] J. Cooper and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **48**, 942 (1968).
- [16] J.W. Cooper, Phys. Rev. A **47**, 1841–1851 (1993).
- [17] J. H. Scofield, Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326 (1973).
- [18] J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters : $1 < Z < 103$, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32, 1–155 (1985).
- [19] S. Doniach, M. Sunjic, Journal of Physics C : Solid State Physics **3**, 285 (1970).
- [20] W. C. Martin, L. Hagan, J. Reader, and J. Sugar, Physical chemistry **3**, 771 (1974).
- [21] D. Shirley, Physical Review A **7**, 1520 (1973).
- [22] M. P. Seah and W. A. Dench, Surface and Interface Analysis. **1**, 2 (1979).
- [23] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surface and Interface Analysis **21**, 165 (1994).
- [24] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surface and Interface Analysis **17**, 911 (1991).
- [25] NIST Standard Reference Data - National Institute of Standards and Technology.
- [26] M. Pijolat, G. Hollinger, Surface science **105**, 114 (1981).

- [27] T. Fujikawa, R. Suzuki and L. Kövér, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **151**, 170-177 (2006).
- [28] T. Fujikawa, H. Arai, R. Suzuki, H. Shinotsuka, L. Kövér and N. Ueno, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **162**, 146-157 (2008).
- [29] S. Tougaard, *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **5**, 1230-1234 (1987).
- [30] S. Tougaard, *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **8**, 2197-2203 (1990).
- [31] D.A. Shirley, *Physical Review* **55**, 4709 (1972) .
- [32] E. V. Shalaeva and M.V Kuznetsov, *Structural chemistry* **44**, 465 (2008).
- [33] C. Westphal, *Surface Science Reports* **50**, 1 (2003).
- [34] A. Winkelmann, C. S. Fadley, F. Javier Garcia de Abajo, *New journal of physics* **10**, 113002 (2008).
- [35] A. Winkelmann, B. Schroter, W. Richter, *Physical Review B* **69**, 245417 (2004).
- [36] C. S. Fadley, D. A. Shirley, *Physical Review A* **2**, 1109 (1970).
- [37] Y. Tanabe, S. Sugano, H. Kamimura, « Multiplets of transition Metals Ions in crystal », Academic Press , New York, 1970.
- [38] C. S. Fadley, *Progress in Surface Science* **16**, 275 (1984).
- [39] S.A. Chambers, *Advances in Physics*, 40,357 (1991).
- [40] D.P. Woodruff, *surface Science Reports* 6,1 (2007)
- [41] G. Grenet, Y. Jugnet, S. Homberg, H. C. Poon, Tran Minh Duc, *Surface and Interface Analysis* **14**, 367 (1989).
- [42] M. El Kazzi, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, M. G. Silly, F. Sirotti, G. Saint-Girons, *Physical Review B* **85**, 075317 (2012).

Chapitre 2

Étude du système Pt sur $\text{Gd}_2\text{O}_3(111)/\text{Si}(111)$

Sommaire

1	Interaction à l'interface d'un métal sur un oxyde	32
2	Données cristallographiques	33
2.1	Oxyde de gadolinium Gd_2O_3	34
2.2	Platine et oxydes de platine	36
2.3	Surfaces $\text{Gd}_2\text{O}_3(111)$, Pt (111) et $\alpha\text{-PtO}_2$	38
3	Caractérisation de l'hétérostructure Pt/ $\text{Gd}_2\text{O}_3(111)$/ Si(111)	39
3.1	Préparation des échantillons	39
3.2	XRR : évaluation de l'épaisseur	40
3.3	AFM : analyse morphologique de la surface	40
4	Etude XPS : analyse chimique de surface et d'interface	41
4.1	Niveau de coeur O1s	43
4.2	Niveau de coeur Gd4d	44
4.3	Niveau de coeur Gd3d	44
4.4	Niveau de coeur Pt4f	44
5	Étude XPD : structure locale de surface et d'interface	46
5.1	Courbes polaires	47
5.2	Courbes azimutales	50
6	Caractérisation par diffraction des rayons X (XRD)	54
7	Conclusion	55

Ces dernières années, énormément d'efforts ont été consacrés à l'étude des systèmes métal-oxyde en raison de leur intérêt pour la catalyse mais aussi pour la réalisation de capacités MIM (métal / isolant / métal). En effet, ces capacités permettent un grand nombre d'applications en nanoélectronique intégrée sur silicium que ce soit pour la réalisation de mémoires ou celle de convertisseurs analogique-numérique, pour le filtrage analogique ou pour le découplage radio-fréquence. Du point de vue de la recherche fondamentale, ces systèmes soulèvent de nombreuses questions, en particulier, concernant la nature de l'interaction à l'interface entre le métal et l'oxyde. Une meilleure compréhension des mécanismes de formation de l'interface permettrait d'optimiser la croissance des métaux sur les surfaces d'oxyde et donc d'obtenir des hétérostructures de meilleure qualité.

Au laboratoire, cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR « MOCA ». Il s'agit de faire croître un film ferroélectrique de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ de structure rhomboédrique

orienté (111) par sol gel sur une électrode inférieure de Pt orienté (111) épitaxiée sur silicium via une couche tampon d'oxyde de Gd_2O_3 (figure 2.1). Ce système hétérogène constitue la première étape dans le développement pour la réalisation de mémoires ferroélectriques (FeRAM) et de microsystèmes piézoélectriques (MEMS).

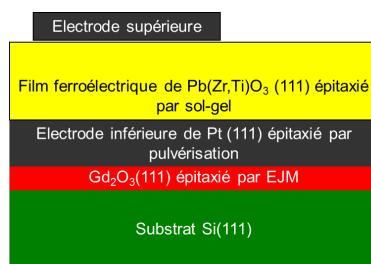


FIGURE 2.1 – Condensateur ferroélectrique avec une structure en sandwich Pt/Pb ($Zr_{0,52}Ti_{0,48}$) O_3 (111) /Pt intégré sur Si(111) via une couche tampon d'oxyde de gadolinium high- κ .

Dans ce contexte, nous avons étudié par photoémission les propriétés physico-chimiques de l'interface entre le platine, un métal noble connu pour ses propriétés de catalyseur, et l'oxyde de Gd_2O_3 . Pour cela, quelques monocouches de Pt ont été déposées sur quelques monocouches de Gd_2O_3 , elles-mêmes obtenues par épitaxie sur Si (111). La croissance épitaxiale de Gd_2O_3 « high- κ » sur le substrat de Si (111) a été réalisée en recherchant les conditions de croissance optimales et compatibles avec les technologies CMOS, pour obtenir de bonnes propriétés diélectriques et des courants de fuites faibles. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la stabilité du système en analysant d'une part, les liaisons chimiques par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et d'autre part, l'ordre local par diffraction de photoélectrons (XPD). Nous avons aussi étudié le mouillage du platine sur la couche de Gd_2O_3 en comparant la morphologie de la surface telle que vue par AFM à celle donnée par l'allure du fond des courbes XPD polaires. Finalement, l'ordre local obtenu par XPD a été confronté à l'ordre à longue distance obtenu par diffraction des rayons X (XRD).

Dans ce chapitre, nous commencerons par un rapide état de l'art de la recherche sur l'interface métal-oxyde. Suivra une présentation du Pt, de ses oxydes, et de Gd_2O_3 . Puis, nous détaillerons leurs structures cristallographiques avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus à l'INL sur l'hétérostructure Pt/ Gd_2O_3 /Si(111).

1 Interaction à l'interface d'un métal sur un oxyde

L'interaction à l'interface métal/oxyde est déterminante sur le mode de croissance en raison de son impact sur le mouillage (ou le démouillage) aux tout premiers stades de la croissance. Cependant, la nature de l'interaction des atomes d'un métal à la surface d'un oxyde est extrêmement complexe comme en témoignent les livres et les revues consacrés au sujet [2, 38].

A titre d'exemples, voici différents types d'interactions qui peuvent intervenir à l'interface métal/oxyde :

- Les atomes du métal peuvent induire un réarrangement de l'oxygène de l'oxyde, et perturber sa structure de surface par des liaisons métal-oxygène. C'est une des interactions les plus observées. Un exemple est Cr/ TiO_2 [3].
- Les atomes du métal peuvent diffuser dans l'oxyde, en induisant la formation d'oxydes mixtes et complexes de composition et/ou de structure différente. Un exemple est

Ni/ Al_2O_3 [4].

- Les atomes du métal peuvent s’allier aux éléments de l’oxyde pour former un alliage stable. Un exemple est Pt/ SiO_2 [5].
- Les atomes du métal peuvent « pomper » l’oxygène de l’oxyde. Ceci se produit lorsque le métal déposé présente une affinité plus importante pour l’oxygène que les cations de l’oxyde du substrat. Ce type de réaction peut être identifié en comparant l’énergie de formation des oxydes des éléments impliqués. Un exemple est Al/ Cu_2O_3 [2].
- L’oxyde du substrat peut aussi venir encapsuler les nanoparticules métalliques déposées à sa surface. Cet effet est une conséquence de la minimisation de l’énergie de surface du système. Il se produit lorsque le métal déposé a une énergie de surface importante (Pt, Pd, Ru) et l’oxyde une énergie de surface faible. Un exemple est Pt/ TiO_2 [6].

En résumé, pour déterminer la nature de l’interaction, il est important de tenir compte de l’énergie de surface [7] du métal et de l’oxyde, de leur énergie d’interface mais aussi de l’affinité des éléments chimiques présents vis à vis de l’oxygène [2]. Généralement, la réactivité chimique d’un métal vis à vis de l’oxygène diminue quand son travail de sortie électronique ϕ augmente [7]. La redistribution de la charge à l’interface est alors le résultat de la continuité du potentiel électrique à l’interface.

Le tableau 2.1 rassemble pour différents matériaux, le travail de sortie ϕ [7], l’énergie de surface E_{sur} (expérimentale) [7], et l’énergie de formation de l’oxyde le plus stable $-\Delta H_f$ [2] en unité (kJ) par mole d’oxygène (O) (qui exprime aussi la réactivité vis-à-vis de l’oxygène).

TABLE 2.1 – Quelques métaux : travail de sortie électronique ϕ [7], énergie de surface expérimentale E_{sur} [7], et réactivité vis-à-vis de l’oxygène ΔH_f [2].

	ϕ (eV)	E_{sur} (J/m ²)	ΔH_f (kJ)		ϕ (eV)	E_{sur} (J/m ²)	ΔH_f (kJ)		ϕ (eV)	E_{sur} (J/m ²)	ΔH_f (kJ)
Au	5,3	1,50	0-50	Na	2,7	0,26	250-300	V	4,3	2,55	400-450
Ag	4,7	1,25		Fe	4,5	2,48		Ti	4,3	2,10	500-550
Pt	5,7	2,48		Mo	4,9	3,00		Ba	2,7	0,37	
Pd	5,6	2,05	50-100	W	5,2	3,68		Zr	4,0	2,00	
Rh	4,9	2,70		Rb	2,1	0,11	300-350	Al	4,2	1,16	550-600
Ru	4,7	3,05	150-200	Cs	2,1	0,09		Sr	2,6	0,41	
Cu	4,9	1,83		K	2,3	0,13	350-400	La	3,5	1,02	
Re	5,7	3,60	200-250	Cr	4,5	2,30		Mg	3,6	0,76	600-650
Co	5,0	2,55		Nb	4,8	2,70		Ca	2,8	0,49	
Ni	5,3	2,45		Mn	4,1	1,60		Gd	2,9	1,11	1850-2000

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à un film mince de Gd_2O_3 obtenu par épitaxie sur Si (111). Ce film sera utilisé comme substrat pour la croissance des dépôts de platine. Un film mince a des propriétés différentes de celles d’un solide massif, et dans notre cas, il ne constitue, en particulier, qu’un réservoir relativement limité d’atomes d’oxygène.

2 Données cristallographiques

Comme nous venons de le voir, de nombreux facteurs (minimisation de l’énergie de surface et d’interface, cinétique des processus d’adsorption ...) doivent être pris en compte pour comprendre le mode d’adsorption d’une couche sur une surface. Dans le cas que nous allons étudier (dépôt métallique sur oxyde), les processus mis en jeu peuvent être très divers car l’interface peut être complexe chimiquement et cristallographiquement. En effet,

la coordination à l'interface joue un rôle primordial. Or, cette coordination dépend fortement de l'orientation cristalline de la surface du substrat. De plus, il nous faut considérer la formation possible d'un oxyde de Pt à l'interface. L'interaction de l'oxygène avec des surfaces de Pt monocristallines, comme Pt (111), Pt (100) et Pt (110) a été étudiée. Sur une surface de Pt(111), la littérature [8] montre que la surface d'oxyde la plus stable est α -PtO₂ formée à la pression atmosphérique d'O₂ et pour une faible cinétique de l'oxygène de surface. Par contre, sur la surface de Pt(100), PtO est plus stable [9]. Dans ce paragraphe, nous allons décrire successivement, la cristallographie du Gd₂O₃, du platine et des oxydes les plus fréquents du platine.

2.1 Oxyde de gadolinium Gd₂O₃

Le gadolinium (Gd) est un élément « terres rares » du groupe des lanthanides. La configuration électronique du Gd (64 électrons) devrait être : [Xe] 4f⁸ 6s². Mais les électrons de l'orbitale 4f ont une énergie de liaison proche de celle de l'orbitale 5d si bien que le niveau fondamental de Gd neutre est [Xe] 4f⁷ 5d 6s² (⁹D₂). Les ions Gdⁿ⁺ ont, eux aussi, tendance à faire migrer un électron de l'orbitale 4f vers l'orbitale 5d. Il en résulte que dans les composés binaires, le gadolinium aura trois électrons de valence sur les deux orbitales 6s et 5d, électrons qui peuvent participer à la formation des liaisons chimiques avec les atomes voisins. L'ion Gd³⁺ a comme configuration [Xe] 4f⁷ (⁸S_{7/2}). Ses liaisons avec l'ion O²⁻ de l'oxygène de configuration [He] 2s² 2p⁴ conduit à un sesquioxyde Gd₂O₃ appelé oxyde de gadolinium.

L'oxyde de gadolinium Gd₂O₃ a habituellement une structure cubique de type bixbyite comme montré dans la figure 2.2. (a) dont le groupe d'espace est Ia-3 (groupe d'espace 206). Son paramètre de maille est a = 1,0814 nm. La structure bixbyite comporte 8 cellules cubiques de structure fluorite de groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m (groupe d'espace 225). La figure 2.2. (b) montre la structure fluorite de paramètre de maille a/2. Dans la bixbyite, chaque cellule de fluorite comporte deux lacunes d'oxygène dans les directions $\langle 111 \rangle$. C'est la présence de ces lacunes qui induit le doublement de la maille. Au total, l'oxyde Gd₂O₃ contient 16 sites non-équivalents de gadolinium (Gd₁-Gd₁₆) et 24 sites non équivalents d'oxygène (O₁-O₂₄). Sur la base des vecteurs primitifs donnés dans le tableau 2.2, les sites de Gd et d'O sont reportés dans le tableau 2.3.

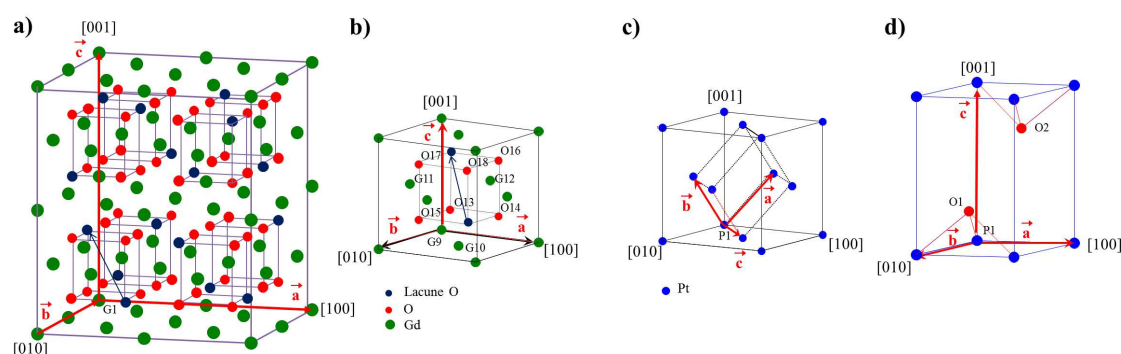


FIGURE 2.2 – Maille de Gd₂O₃, Pt et α -PtO₂ : (a) Gd₂O₃ : bixbyite, (b) Gd₂O₃ : fluorite, (c) Pt : cubique faces centrées, (d) α -PtO₂ : hexagonal.

Même si le cation Gd³⁺ dans la structure fluorite semble occuper un centre de coordination 8, il n'est entouré que par 6 atomes d'oxygène en raison de la présence de lacunes sur les axes $\langle 111 \rangle$. Plusieurs géométries des premiers voisins en découlent :

TABLE 2.2 – Vecteurs primitifs de Gd_2O_3 , Pt et α -PtO₂.

		\vec{a}			\vec{b}			\vec{c}		
Gd_2O_3	Bixbyite	a/2	a/2	a/2	a/2	-a/2	a/2	a/2	a/2	-a/2
Pt	CFC	0	a/2	a/2	a/2	0	a/2	a/2	a/2	0
PtO ₂	Hexagonale	a/2	a $\sqrt{3}/2$	0	a/2	-a $\sqrt{3}/2$	0	0	0	c

 TABLE 2.3 – Sites de O , Gd et Pt dans la maille de Gd_2O_3 et de α -PtO₂.

Gd_2O_3	O ₁	$\vec{c}/4$	Gd ₁	0
	O ₂	$3\vec{c}/4$	Gd ₂	$\vec{a}/2 + \vec{c}/2$
	O ₃	$\vec{b}/4$	Gd ₃	$\vec{a}/2 + \vec{b}/2$
	O ₄	$3\vec{b}/4$	Gd ₄	$\vec{b}/2 + \vec{c}/2$
	O ₅	$\vec{b}/4 + \vec{c}/2$	Gd ₅	$\vec{a}/4 + \vec{b}/4$
	O ₆	$3\vec{b}/4 + \vec{c}/2$	Gd ₆	$\vec{a}/4 + \vec{c}/4$
	O ₇	$\vec{a}/4 + \vec{c}/2$	Gd ₇	$3\vec{b}/4 + \vec{c}/4$
	O ₈	$\vec{a}/2 + \vec{c}/4$	Gd ₈	$\vec{b}/4 + 3\vec{c}/4$
	O ₉	$\vec{a}/2 + 3\vec{c}/4$	Gd ₉	$3\vec{a}/4 + 3\vec{c}/4$
	O ₁₀	$3\vec{a}/4 + \vec{c}/2$	Gd ₁₀	$3\vec{a}/4 + 3\vec{b}/4$
	O ₁₁	$\vec{a}/4 + \vec{b}/2$	Gd ₁₁	$3\vec{a}/4 + \vec{b}/4 + \vec{c}/2$
	O ₁₂	$\vec{a}/2 + \vec{b}/4$	Gd ₁₂	$3\vec{a}/4 + \vec{b}/2 + \vec{c}/4$
	O ₁₃	$\vec{a}/2 + 3\vec{b}/4$	Gd ₁₃	$\vec{a}/4 + \vec{b}/2 + 3\vec{c}/4$
	O ₁₄	$3\vec{a}/4 + \vec{b}/2$	Gd ₁₄	$\vec{a}/4 + 3\vec{b}/4 + \vec{c}/2$
	O ₁₅	$\vec{a}/4 + \vec{b}/4 + \vec{c}/4$	Gd ₁₅	$\vec{a}/2 + \vec{b}/4 + \vec{c}/4$
	O ₁₆	$\vec{a}/4 + \vec{b}/4 + 3\vec{c}/4$	Gd ₁₆	$\vec{a}/2 + 3\vec{b}/4 + 3\vec{c}/4$
	O ₁₇	$\vec{a}/4 + \vec{b}/2 + \vec{c}/2$		
	O ₁₈	$\vec{a}/4 + 3\vec{b}/4 + 3\vec{c}/4$		
	O ₁₉	$\vec{a}/2 + \vec{b}/2 + \vec{c}/4$		
	O ₂₀	$\vec{a}/2 + \vec{b}/2 + 3\vec{c}/4$		
	O ₂₁	$3\vec{a}/4 + \vec{b}/4 + \vec{c}/4$		
	O ₂₂	$3\vec{a}/4 + \vec{b}/2 + \vec{c}/2$		
	O ₂₃	$3\vec{a}/4 + 3\vec{b}/4 + \vec{c}/4$		
	O ₂₄	$3\vec{a}/4 + 3\vec{b}/4 + 3\vec{c}/4$		
PtO ₂	O ₁	$\vec{a}/3 + 2\vec{b}/3 + \vec{c}/4$	Pt	0
	O ₂	$2\vec{a}/3 + \vec{b}/3 + \vec{c}/4$		

- 3/4 des atomes Gd occupent un site de symétrie C_{2v} [10] : un atome d'oxygène est sur un des deux sites sur l'axe $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ et les cinq autres atomes d'oxygène se répartissent sur les six sites restants,
- 1/4 des atomes Gd occupent un site de symétrie S_6 [10] : deux atomes d'oxygène occupent les deux sites sur l'axe $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ et les quatre autres atomes d'oxygène se répartissent sur les six sites restants.

Si comme le montre la figure 2.3, l'axe $[1\ 1\ 1]$ est pris comme axe polaire, trois liaisons avec l'oxygène sont situées en dessous du plan (111) passant par l'ion Gd^{3+} . L'angle azimutal entre deux liaisons Gd-O adjacentes est de 120° . Ces liaisons forment un angle $19,48^\circ$ avec le plan (111). Trois autres liaisons oxygène sont situées au dessus du plan (111) avec lequel elles forment un angle de $-19,4^\circ$. Elles sont les symétriques des précédentes par

rapport à Gd^{3+} et donc tournées par un angle azimutal de 60° par rapport à la série précédente. Les deux coordonats restants sont sur l'axe $[1\ 1\ 1]$.

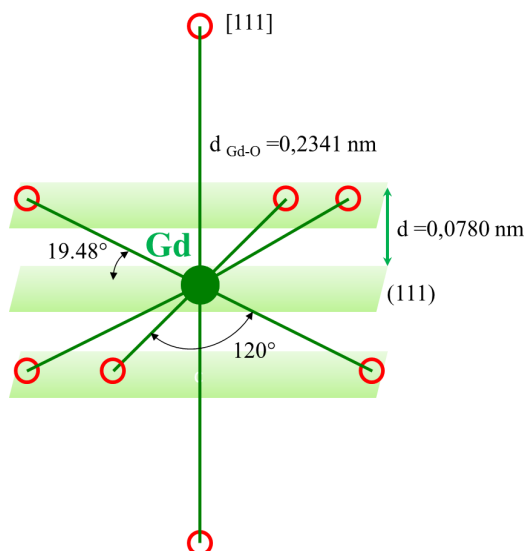


FIGURE 2.3 – Premiers voisins du cation Gd^{3+} au centre d'un cube de coordination 8 dans la structure Gd_2O_3 orientée suivant l'axe $[111]$.

Il existe d'autres structures cristallographiques du Gd_2O_3 obtenues via une transition irréversible, sous certaines conditions de pression et de température [11]. Il s'agit de transitions de la phase cubique vers la phase monoclinique ou vers la phase hexagonale. Les différentes structures sont présentées dans le tableau 2.4.

TABLE 2.4 – Structures cristallographiques de l'oxyde Gd_2O_3 .

Phase	Cubique	Monoclinique	Hexagonale
Groupe d'espace	Ia-3 (206)	C2/m (12)	P-3m1 (164)
Paramètres de maille (nm)	a= 1,0809 b= 1,0809 c= 1,0809	a= 1,4082 b= 0,3570 c= 0,8752	a= 0,385 b= 0,385 c= 0,616

2.2 Platine et oxydes de platine

Le platine (Pt numéro atomique 78) est un métal de transition avec un état électronique fondamental à l'état neutre donné par $[Xe] 4f^{14}5d^9 6s^1$ (3D_3). La figure 2.2. (c) montre la structure cristalline du platine. Elle est cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de $a = 0,392\text{nm}$. Le groupe d'espace est $Im\bar{3}m$ (groupe d'espace 229). La maille élémentaire est un rhomboèdre de coté $a_{rhomb} = a_{cube} \sqrt{2}/2$. Elle contient un seul site Pt. La base des vecteurs primitifs est donnée dans le tableau 2.2. Parmi les faces de faible indice du platine, la face (111) est l'une des plus intéressantes, en raison de sa planéité et de sa faible énergie de surface. Les atomes dans le plan (111) ont 9 plus proches voisins alors que la coordination est de 12 pour Pt massif.

Le platine ne s'oxyde pas sous O_2 , sauf sous des conditions expérimentales particulières de température et de pression. Même si la littérature sur les oxydes de platine est relativement vaste, la plupart des études ont pour but des applications technologiques. Il

TABLE 2.5 – Paramètres de maille (nm) de Pt, Pt_2O_3 , $\beta - PtO_2$, $\alpha - PtO_2$.

	Pt Cubique	Pt_2O_3 Cubique	PtO quadratique	$\beta - PtO_2$ orthorhombique	$\alpha - PtO_2$ hexagonale
Groupe d'espace	Im $\bar{3}m(229)$	Pm $\bar{3}n(223)$	Pm42/m(84)	Pnnm (58)	P3m1 (164)
Paramètre de maille	a= 0,392 b= 0,392 c= 0,392	a= 0,565 b= 0,565 c= 0,565	a= 0,310 b= 0,310 c= 0,540	0,4486 0,4537 0,3138	0,310 0,310 0,480

en résulte que la plupart des oxydes de platine n'ont été que partiellement caractérisés, de sorte que pour certains d'entre eux, seules des informations limitées et contradictoires existent [12].

Les structures d'oxydes de platine les plus citées dans la littérature sont PtO, Pt_3O_4 , α -PtO₂ et β -PtO₂ (tableau 2.5). Selon la coordination des ions Pt, les oxydes peuvent être classés en deux catégories. La première comprend les deux formes allotropiques de PtO₂, dans lesquels les atomes de Pt ont une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène. La seconde catégorie comprend Pt_3O_4 et PtO, dans lesquels les atomes de Pt sont liés avec quatre atomes d'oxygène.

- **α -PtO₂** : Cette structure a été identifiée par Muller et Roy et confirmée par des calculs. Elle est thermodynamiquement stable à basse pression d'oxygène [12, 13] et à basse température [9]. Cette structure hexagonale de PtO₂ a été déterminée par Busch et coll. [14] comme P3m1 (groupe d'espace numéro 164). Elle consiste en un empilement de feuillets constitués de tri-couches O-Pt-O. Les atomes sont liés de façon covalente dans les feuillets. Les feuillets sont liés par des liaisons de van der Waals entre eux (figure 2.2. (d)). Cette faiblesse de l'interaction entre feuillets affecte la cristallinité suivant l'axe c. Les paramètres de maille sont a= 0,310nm et c= 0,48nm [12]. La maille de l'oxyde PtO₂ contient un site de platine Pt₁ et deux sites non équivalents d'oxygène (O₁-O₂). Ces sites sont reportés dans le tableau 2.3. La base des vecteurs primitifs est donnée dans le tableau 2.2.
- **β -PtO₂** : Cette structure devient stable seulement à une pression d'oxygène élevée [12, 13]. Elle cristallise en structure orthorhombique, groupe d'espace Pnnm (groupe d'espace 58) [12, 15]. Ses paramètres de maille sont a= 0,4486nm, b= 0,4537nm, c= 0,3138nm.
- **Pt₃O₄** : Cette structure est thermodynamiquement stable dans une région autour de 630°C à pression atmosphérique [9]. Galloni et Roff ont déterminé par rayons X la structure de Pt₃O₄ [16]. Cette structure, cubique faces centrées, correspond au groupe d'espace Pm $\bar{3}n$ (numéro 223). Le paramètre de maille est a= 0,565nm [12].
- **PtO** Cette structure a été identifiée pour la première fois par Moore et Pauling [17], avec la forme stœchiométrique la plus stable de structure quadratique de groupe d'espace P42/m (numéro 84). Les paramètres de maille sont a= 0,310nm c= 0,540nm.

Ces différences structurelles sont associées à de profondes différences dans les propriétés électroniques. Les oxydes de platine complètement oxydé sont soit semi-conducteurs, soit isolants, selon le type de coordination (octaédrique ou polyédrique) et la distance Pt-Pt. En effet, la coordination octaédrique exclut la possibilité d'un effet métallique [18]. Les oxydes de platine hautement conducteurs contiennent des couches de platine partiellement oxydé et tendent vers une structure non stœchiométrique [18]. La dépendance en température de la conductivité électrique de ces oxydes est liée à l'interaction Pt-Pt.

Une étude théorique [15] montre que les phases α -PtO₂ et β -PtO₂ sont semi-conductrices avec une bande interdite de 1,49eV et 0,43eV respectivement. Wu et Weber [19] expliquent

que la stabilité de la structure β - PtO_2 tire son origine d'une hybridation forte entre les orbitales Pt5d et O2p en raison des orientations spatiales adoptées. La coordination octaédrique avec l'oxygène donne lieu à un pseudo-gap [19, 20], bien que l'interaction Pt-Pt soit favorable dans les conditions de stabilité thermodynamique de β - PtO_2 .

L'oxyde PtO est décrit comme un mauvais conducteur métallique, ou plus exactement comme un semi-conducteur à faible gap. L'étude la plus récente trouve une bande interdite de 0,86eV [21]. Pt_3O_4 est également connu pour avoir un caractère métallique. Cette particularité serait liée à une caractéristique intrinsèque du composé, à savoir, les courtes distances Pt-Pt [15].

2.3 Surfaces $Gd_2O_3(111)$, Pt (111) et α - PtO_2

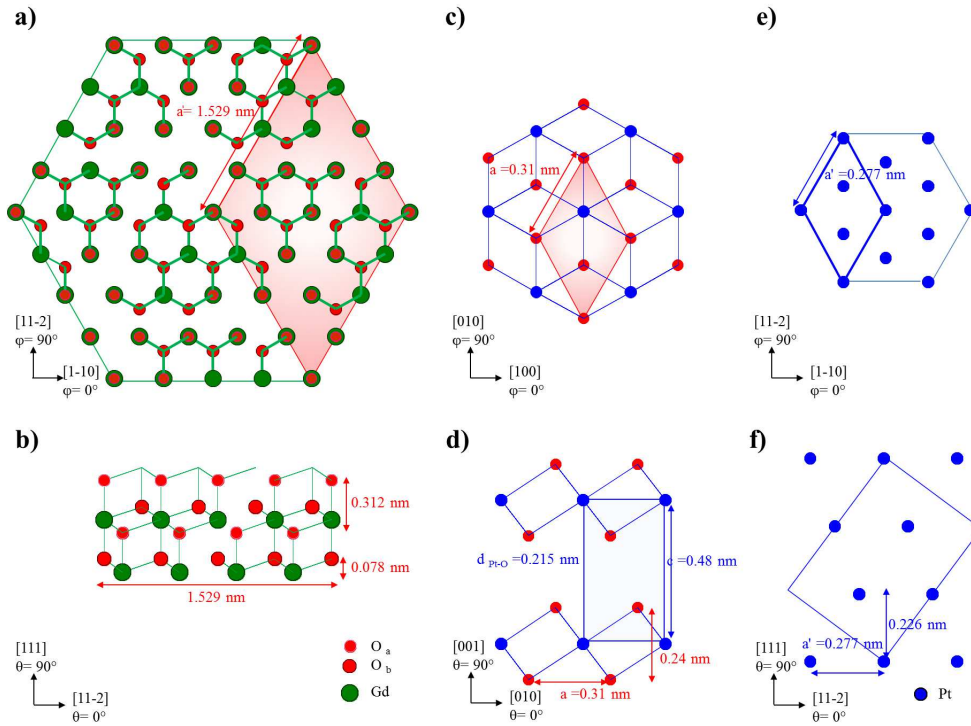


FIGURE 2.4 – Mailles de Gd_2O_3 (111), α - PtO_2 et Pt : (a), (c), (e) faces (111) et (b), (d), (f) faces (1 $\bar{1}$ 0) à l'angle azimutal $\phi = 30^\circ$. Les mailles de surface sont indiquées en gris.

La surface de Gd_2O_3 (111) non reconstruite se termine par un ou deux plans d'oxygène. Dans le premier cas, le plan d'oxygène de surface présente une seule liaison pendante par atome d'oxygène. Par contre, dans le second cas, le plan d'oxygène de surface présente 3 liaisons pendantes par atome d'oxygène (figure 2.4. (a) et (b)). Dans les deux cas, la maille de la surface est hexagonale de paramètre $a = 1,529\text{nm}$, soit quatre fois la distance entre deux atomes d'oxygène dans le plan.

La surface de Pt (111) présente une maille de surface hexagonale avec un paramètre de maille de $a = 0,277\text{nm}$ (figure 2.4. (e) et (f)). La maille de la surface de α - PtO_2 (100) est elle aussi hexagonale avec un paramètre de maille de $a = 0,310\text{nm}$ (figure 2.4. (c) et (d)).

Dans la suite de ce chapitre, l'angle polaire θ sera noté par rapport à la normale à la surface, soit tel que $\theta = 0$ coïncide avec l'axe d'ordre 3. L'angle azimutal ϕ sera noté par rapport à la direction $[1 \bar{1} 0]$ du cristal Gd_2O_3 et à la direction $[1 0 0]$ du cristal α - PtO_2 , autrement dit, $\phi = 0^\circ$ pour ces axes.

3 Caractérisation de l'hétérostructure Pt/ $Gd_2O_3(111)$ / Si(111)

3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

Première étape : Traitement chimique ex-situ du substrat de silicium Si(111) par une solution de BOE (Buffered Oxide Etch) afin d'éliminer la couche d'oxyde natif SiO_2 de la surface. La figure 2.5. (a) présente le diagramme RHEED montrant la reconstruction (7×7) de la surface de Si(111) suivant l'azimut $[1\ 1\ \bar{2}]$ après un recuit in-situ à $700^\circ C$ sous ultra vide [22, 23].

Deuxième étape : Epitaxie d'un film mince de 2 monocouches de Gd_2O_3 . Il y a alors disparition des lignes de diffraction (7×7) du Si(111). Cette croissance se fait sous pression réduite d'oxygène afin de minimiser l'oxydation du silicium en vue d'obtenir une interface la plus abrupte possible. La pression d' O_2 est ensuite montée à 4×10^{-6} torr afin d'assurer la stœchiométrie en oxygène de la couche d'oxyde. La température de croissance est de $560^\circ C$. L'image RHEED dans l'azimut $[1\ 1\ \bar{2}]$ après le dépôt de 4nm de Gd_2O_3 est reportée dans la figure 2.5. (b). La figure montre des lignes de diffraction qui bien que très peu visibles attestent d'une reconstruction (1×4) de la surface de Gd_2O_3 (111). Cette reconstruction est attribuée aux lacunes d'oxygène [24].

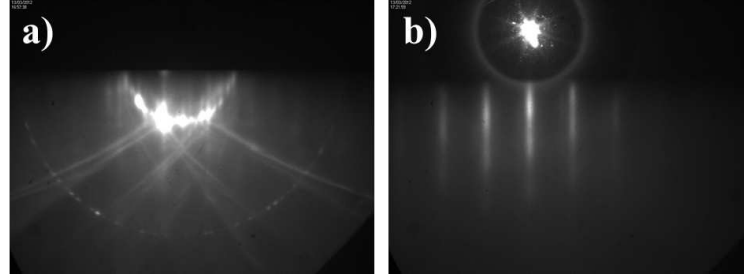


FIGURE 2.5 – Image RHEED : (a) Si (111) avec la reconstruction de surface (7×7) , (b) film (4nm) de Gd_2O_3 .

Les conditions optimales de la croissance de films minces de $Gd_2O_3(111)$ sur le substrat de Si (111) ainsi que leurs caractérisations, chimique et structurale, sont consignées dans la thèse de Gang Niu [24] et Mario El Kazzi [25].

Troisième étape : la dernière étape consiste en un dépôt de platine par évaporation sous vide (PVD) sous un vide de 1×10^{-6} torr et une température de dépôt de $700^\circ C$. Afin de suivre le mécanisme du mouillage du platine sur le Gd_2O_3 , trois temps de dépôt correspondant à trois épaisseurs différentes de platine déposé ont été réalisés (tableau 2.6).

TABLE 2.6 – Echantillons de Pt/ Gd_2O_3 /Si (111).

Echantillon	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Durée de dépôt (s)	-	3	10	20
Epaisseur équivalente (nm)	0	0,5	1,8	3,6

3.2 XRR : évaluation de l'épaisseur

Les mesures de réflectivité (XRR) effectuées sur ces échantillons ont permis d'estimer l'épaisseur du Gd_2O_3 déposé sur Si (figure 2.6) (échantillon 1) et du Pt déposé sur Gd_2O_3/Si (échantillon 3) (figure 2.6. (b)). La simulation du spectre de réflectivité est en bon accord avec les données expérimentales pour les paramètres indiqués dans le tableau 2.7. Avant le dépôt de Pt, la courbe est typique de la réflexion sur une couche mince de Gd_2O_3 de 3,9nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium. De plus, on retrouve les oscillations caractéristiques de la formation d'oxyde mixte $Gd_xSi_yO_z$ à l'interface Gd_2O_3/Si de 1,7nm d'épaisseur (figure 2.6. (a)). Le dépôt de 10s de Pt (échantillon 3) implique de nouvelles oscillations permettant de déterminer les caractéristiques suivantes pour le film de Pt : 1,8nm d'épaisseur et 1,6nm de rugosité (figure 2.6. (b)). Sur cet échantillon, la rugosité importante est directement liée à la formation d'îlots de platine en surface.

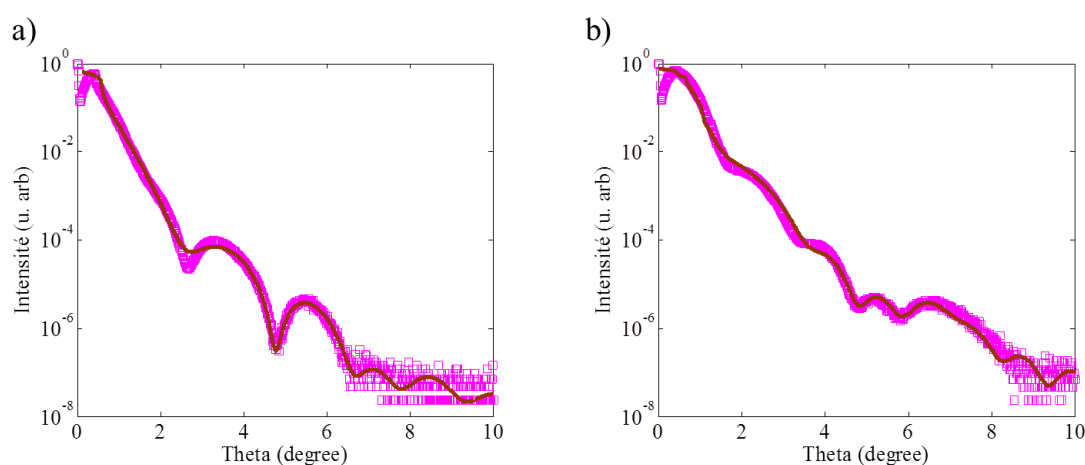


FIGURE 2.6 – Spectres XRR et simulations pour l'échantillon 3 avant et après un dépôt de 10 s de Pt, donnant des informations sur la rugosité et l'épaisseur des couches minces déposées : (a) Gd_2O_3/Si , (b) $Pt/Gd_2O_3/Si$.

TABLE 2.7 – XRR : échantillons de $Pt/Gd_2O_3/Si(111)$.

	Nature de la couche	Densité (g/cm ³)	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)
Après dépôt	Pt	19,20	1,8	1,6
	PtO ₂	7,30	0,1	0,3
Avant dépôt	Gd ₂ O ₃	7,35	3,9	0,4
	Gd _x Si _y O _z	2,86	1,7	0,3
	Si	2,33		0,0

3.3 AFM : analyse morphologique de la surface

La figure 2.7 montre les images AFM de la surface des différents échantillons décrits dans le paragraphe précédent. Elle met en évidence des structures nanométriques de surface. La figure 2.7. (a) montre la morphologie de surface ($5\mu m \times 5\mu m$) du Gd_2O_3 (échantillon 1) avec des marches régulières d'une hauteur de 0,3nm, hauteur qui correspond (figure

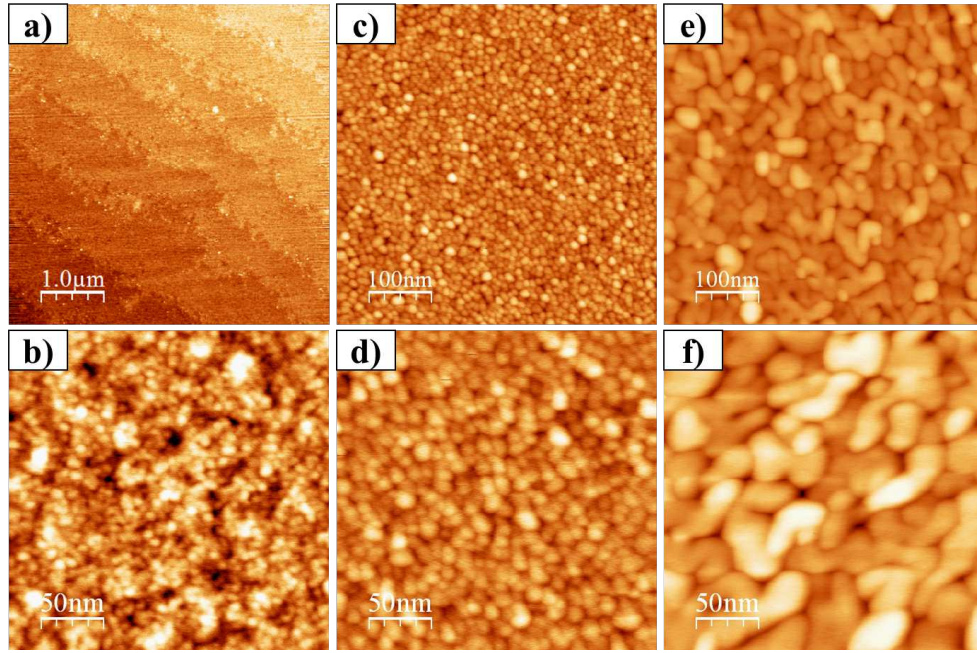


FIGURE 2.7 – Images AFM de l'hétérostructure Pt/ Gd_2O_3 / Si : (a) Echantillon 1, (b) Echantillon 2, (c) et (d) Echantillon 3, (e) et (f) Echantillon 4.

2.4. (b)) à la distance entre deux plans (111) de Gd. La figure 2.7. (b) montre la morphologie de la surface de l'échantillon 2 ($0,25\mu m \times 0,25\mu m$). Cette surface présente en surface des îlots de platine d'un diamètre moyen de 6nm, répartis de façon homogène avec une densité moyenne de $1,6 \cdot 10^5$ îlots/ μm^2 . Les figures 2.7. (c) et (d) obtenues à deux échelles différentes ($0,25\mu m \times 0,25\mu m$) et ($0,5\mu m \times 0,5\mu m$) sur l'échantillon 3 montrent une population dense d'îlots de platine d'un diamètre moyen de 12nm. Les figures 2.7. (e) et (f) obtenues aux mêmes échelles ($0,25\mu m \times 0,25\mu m$) et ($0,5\mu m \times 0,5\mu m$) sur l'échantillon 4 sont représentatives d'un phénomène de coalescence des îlots de Pt.

De ces images AFM, nous pouvons déduire que le film mince de Pt croît avec une morphologie en îlots qui coalescent. La nucléation débute sur des défauts de surface. Les îlots évoluent ensuite en fonction d'une balance entre l'énergie d'interaction entre le substrat et le film mince, les énergies de surface du film mince et du substrat et l'énergie de cohésion du film mince.

Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer de mieux comprendre la physico-chimie à l'interface.

4 Etude XPS : analyse chimique de surface et d'interface

La composition chimique du film a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons (XPS) avec une source de lumière classique Al $K\alpha$ (1486,6eV). Les spectres XPS de survol pour les énergies de liaison (BE) allant de 0 à 1000eV pour les quatre échantillons considérés sont montrés en figure 2.8. La figure 2.8. (a) montre le spectre de l'échantillon 1. Le film de Gd_2O_3 donne les pics de photoémission du gadolinium (Gd4f, Gd4d, Gd4p, Gd4s) et d'oxygène (O1s, O2s). Le substrat est visible par la présence des pics du silicium (Si2p, Si2s). Les pics Auger (OKKL, Gd MNN, Gd MNV) sont aussi présents. Aucune autre composante n'a été détectée, ce qui atteste de la propreté de l'échantillon. Dans les figures 2.8 (b), (c) et (d), en plus des pics de photoémission précédents, on peut voir les

pics du platine (Pt4f, Pt5s, Pt4d, Pt4p, Pt4s). L'intensité des pics du platine augmente avec le temps de dépôt. Il convient de noter, que la présence d'un métal en surface a induit une montée importante du fond même pour un faible dépôt. Cette montée est due à une augmentation du nombre de photoélectrons diffusés inélastiquement par les nombreux électrons du cortège électronique du Pt. Sur l'échantillon 2 et l'échantillon 3, une pollution d'indium est détectée mais cette pollution est faible car la section efficace, dans l'unité de C1s, du niveau In3d $_{5/2}$ (13,23) est importante comparée à celle du niveau Pt4f $_{7/2}$ (8,89). Elle vient d'un dégazage du porte échantillon durant la montée en température du substrat lors du dépôt de Pt.

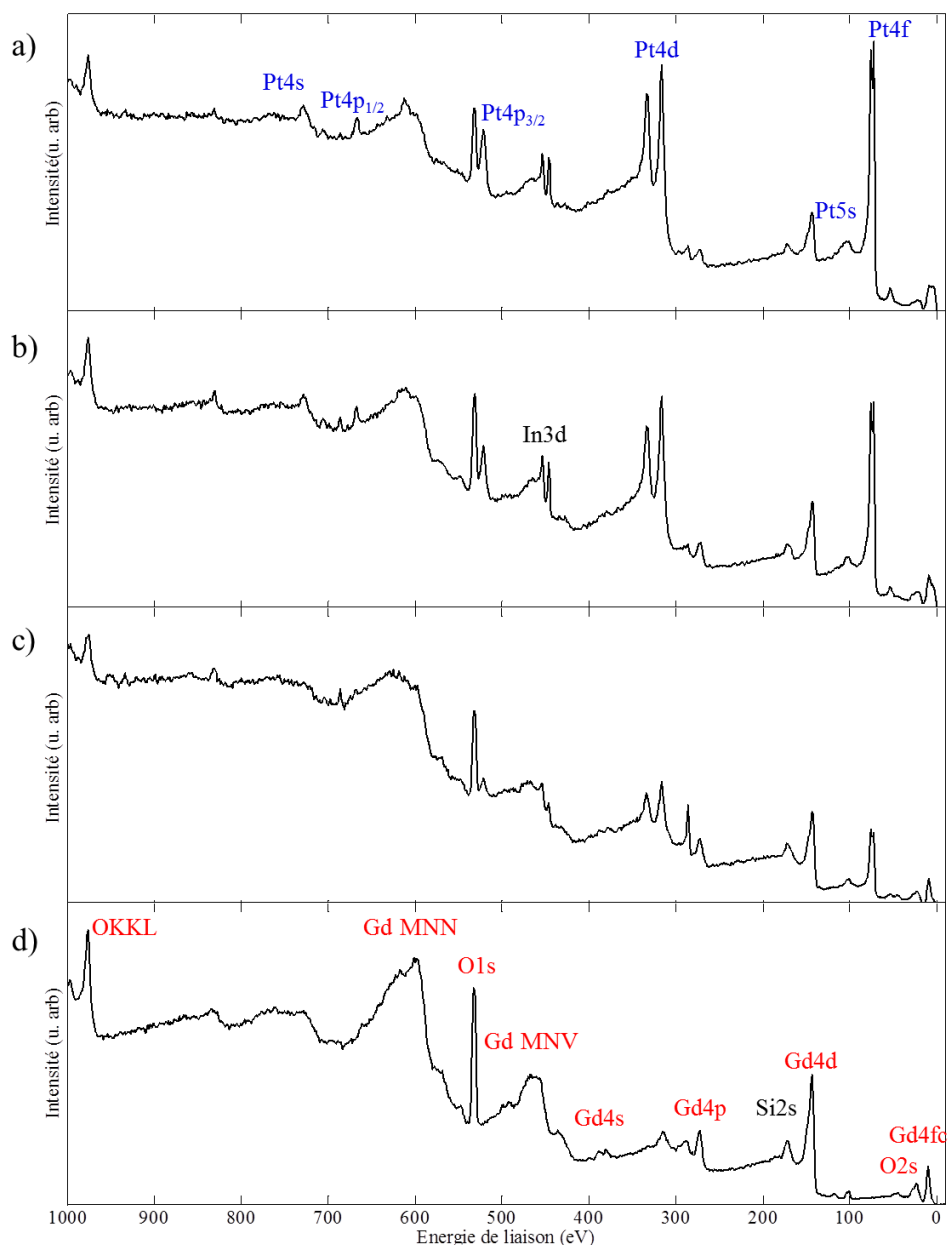


FIGURE 2.8 – Spectres XPS de survol : (a) échantillon 4, (b) échantillon 3, (c) échantillon 2, (d) échantillon 1.

La figure 2.9 montre les spectres de photoémission XPS des trois niveaux de cœur O1s,

Gd4d et Pt4f pour les quatre échantillons. Le traitement des niveaux de cœur doit tenir compte de la conductivité du matériau (Pt) et de la présence de multiplets (Gd : cf chapitre 1).

4.1 Niveau de cœur O1s

Le niveau de cœur O1s, est traité d'une façon classique en soustrayant un fond de type Shirley et en le résolvant en composantes de Voigt. La figure 2.9. (a) montre trois composantes dans le niveau de cœur O1s. La composante principale O1s (C) à $530,4 \pm 0,1$ eV est attribuée à l'oxygène dans le Gd_2O_3 . La deuxième composante O1s(B) située à 1,75 eV de la composante O1s (C) vers les plus grandes énergies de liaison est attribuée à un état d'oxydation lacunaire en oxygène du Gd_2O_3 avec la possible formation d'ions Gd^{2+} au lieu de Gd^{3+} [26, 27]. Une troisième composante O1s(A) qui se situe à 3,1 eV de la composante O1s (C) est attribuée aux silicates formés à l'interface Gd_2O_3 / Si [28]. En effet, l'intensité relative de cette troisième composante diminue avec le dépôt de Pt. En présence d'un dépôt métallique de Pt (échantillon 2, échantillon 3, échantillon 4) la soustraction de fond doit prendre en compte la traînée de fond due à la présence du niveau de cœur Pt4p_{3/2} situé à 520,4 eV liée au caractère métallique du Pt. Pour cette nouvelle composante Pt4p_{3/2} l'ajustement est obtenu avec une fonction Doniac-Sunjic mieux adaptée aux composés métalliques car elle a une forme asymétrique. La résolution en composantes de Voigt reste la même pour les composantes d'O1s.

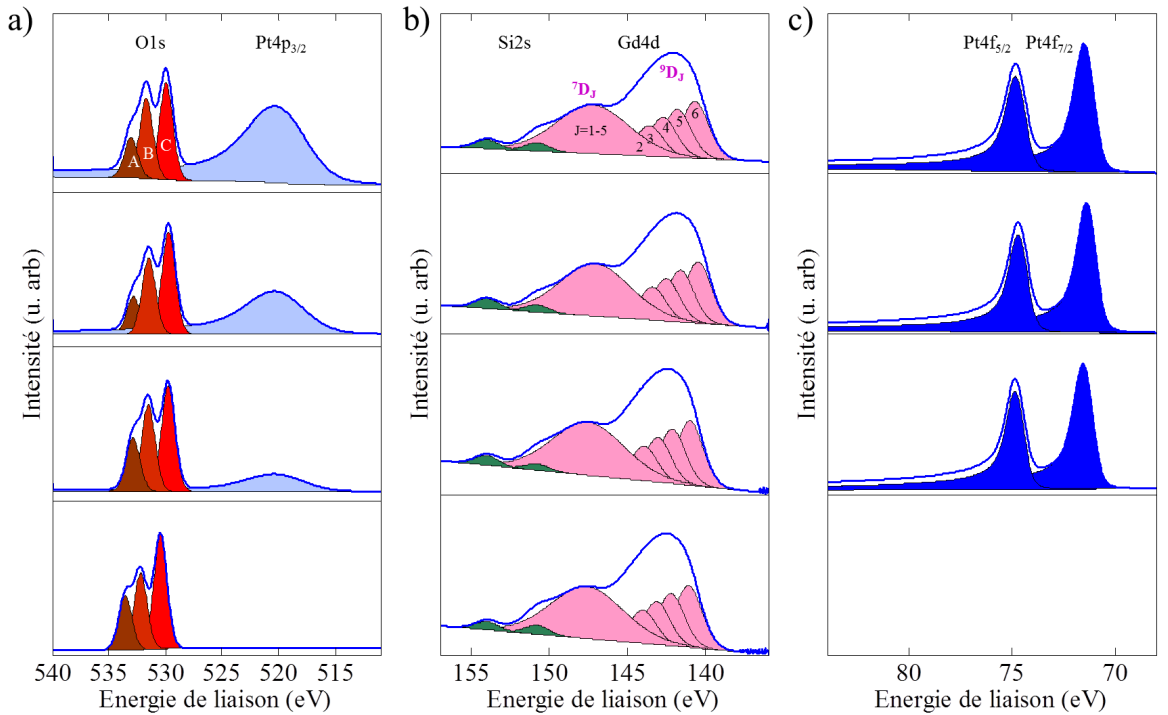


FIGURE 2.9 – Spectres XPS des niveaux de cœur des quatre échantillons : (a) O1s , (b) Gd4d, (c) Pt4f.

4.2 Niveau de cœur Gd4d

L'analyse du niveau de cœur Gd4d (figure 2.9. (b)) est obtenue en soustrayant un fond de type Shirley. Ce pic de photoémission est large en raison de la présence de multiplets car le gadolinium est un élément "terre rare". En effet, en raison des interactions d'échange intra-atomique entre les électrons 4f du niveau $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) à moitié plein et le trou créé par l'excitation photoélectrique, des multiplets sont observés sur les spectres de la photoémission. Un couplage LS [29–31] dans l'état final $|4f^7(^8S), 4d(^2D_{1/2})\rangle$ conduit à deux termes 9D et 7D car un terme $^{2S+1}L_J$ est défini par $|L_1-L_2| < L < L_1+L_2$ et $|S_1-S_2| < S < S_1+S_2$, soit $L = 2$ et $S = 3, 4$. Le premier terme 7D donne cinq composantes de photoémission, notées 7D_J avec $J = 1$ à 5 car le moment angulaire total J est donné par $|L-S| < J < L+S$. De même, le second terme 9D donne cinq composantes de photoémission notées 9D_J de $J = 2$ à 6 . Les composantes 9D_J sont résolues en composantes de Voigt. La composante pour $J = 2$ se trouve à $141,1 \pm 0,1$ eV et les autres pour $J = 3, J = 4, J = 5$ et $J = 6$ se situent à 1,1 eV, 2,1 eV, 2,9 eV et 3,9 eV, respectivement de la première composante pour $J = 2$, vers les énergies de liaison plus grandes. L'ensemble des composantes 7D_J est représentée par une seule composante de Voigt à 147,6 eV. En effet, si l'état 9D ne peut être formé qu'en couplant $4d(^2D)$ à $f^7(^8S)$, l'état 7D peut être formé par le couplage de 2D avec $^8S, ^6P, ^6D, ^6F$, et 6G de la configuration f^7 qui présentent des caractères ioniques différents [30,31]. En raison de ce mélange, le niveau 7D n'a pas le motif régulier des composantes du niveau 9D .

Dans le niveau de cœur Gd4d, on remarque aussi la présence de deux autres composantes de plus haute énergie à 150,7 eV et 154,0 eV. La première composante est attribuée à l'état 7D en complément de la composante de Voigt à 147,6 eV confondue avec le niveau de cœur Si2s des silicates d'interface Si/Gd₂O₃ [28] (identifiés également par analyse de spectre Si2p). Cette dernière présente une faible contribution visible en absence de dépôt de Pt. La deuxième composante à environ 154,0 eV est rapportée dans la littérature comme étant une formation probable des satellites liée au couplage du trou avec des états excités de la configuration $4f^7$ [29].

4.3 Niveau de cœur Gd3d

Le niveau de cœur Gd3d est encore plus complexe que le niveau Gd4d car il comporte 6 multiplets pour $3d_{5/2}$ et 4 pour $3d_{3/2}$ [30]. Nous avons montré le spectre Gd3d_{5/2} dans la figure 2.10. De plus, sa plage d'énergie de liaison allant de 1180 eV jusqu'à 1230 eV n'est pas favorable en raison de la présence d'un fond important d'électrons secondaires. Mais sa section efficace de photoionisation très importante nous a conduit à l'utiliser pour les mesures XPD pour lesquelles seule l'aire totale est retenue après une soustraction de fond de type Shirley.

4.4 Niveau de cœur Pt4f

La soustraction de fond utilisée pour le niveau de cœur Pt4f (figure 2.9. (c)) est linéaire. Le niveau 4f est décomposé en deux composantes de spin-orbite Pt4f_{7/2} situé à $71,9 \pm 0,1$ eV (échantillon 4 à $\theta = 0$) et Pt4f_{5/2} (situé à 3,4 eV de Pt4f_{7/2}). Chaque composante est représentée par une fonction Doniac-Sunjic en raison de son asymétrie métallique. Comme on peut le remarquer, l'intensité relative du pic Pt4f augmente en passant de l'échantillon 1 à l'échantillon 4 en accord avec le temps de dépôt (cf partie précédente). Dans le niveau de cœur Pt4f, on ne détecte pas de nouvelles composantes qui pourraient attester de l'éventuelle formation d'une couche d'oxyde à l'interface. Nous n'avons pas non plus remarqué de changement dans l'asymétrie des pics, qui présentent tous un caractère

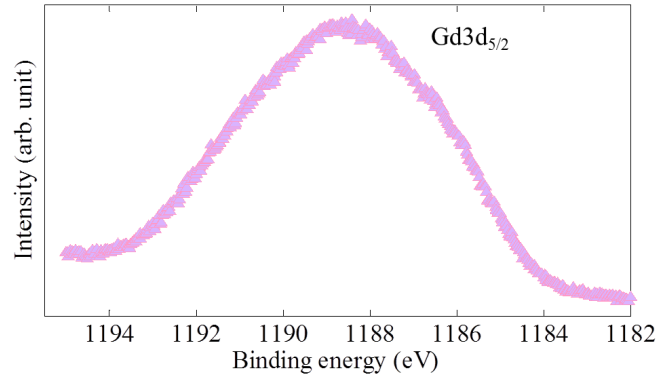


FIGURE 2.10 – Spectre XPS de niveau de coeur Gd3d de l'échantillon 4.

métallique même pour le très faible dépôt (échantillon 2). Si un oxyde de Pt est présent à l'interface, rien ne permet de le mettre en évidence dans ces spectres XPS.

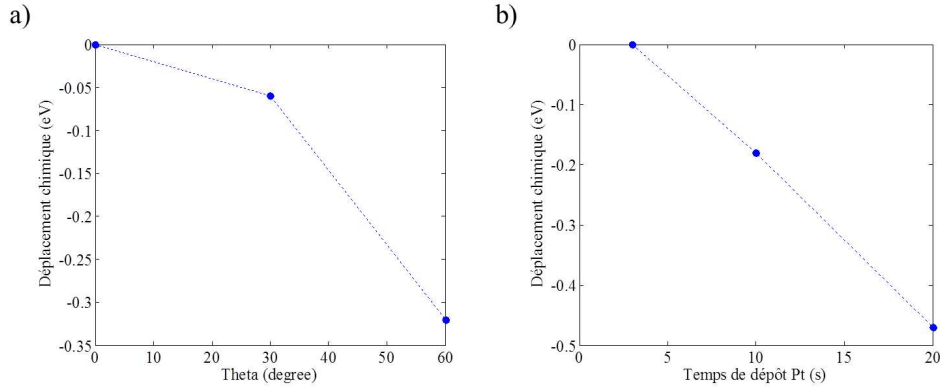


FIGURE 2.11 – Déplacements chimiques du Pt4f par rapport aux niveaux O1s et Gd4d, en fonction : (a) de l'angle polaire pour l'échantillon 2, (b) du temps dépôt.

Nous avons ensuite relevé le déplacement chimique du Pt4f par rapport aux niveaux O1s et Gd4d, ce dernier étant pris comme référence. Ce déplacement chimique à l'interface se fait vers les énergies de liaison plus grandes. Il décroît lorsqu'on s'éloigne de l'interface (en faveur de la surface), soit en augmentant l'épaisseur déposée ou en augmentant l'angle polaire d'analyse d'un échantillon donné (figure 2.11). Ceci pourrait s'expliquer par un transfert de charge entre les îlots de Pt et l'oxyde de gadolinium à l'interface. Pour tenter de répondre à cette question, nous avons oxydé par un plasma d'oxygène à faible pression l'échantillon 4 (épais). Comme on peut le voir sur la figure 2.12, l'échantillon 4 n'a pas été totalement oxydé. Après soustraction dans Pt4f_{7/2} de la composante métallique identifiée précédemment, composante qui se situe à $73,8 \pm 0,1$ eV, l'intensité restante correspond à deux autres doublets métalliques positionnés à 1,4 eV et 2,6 eV du premier. Ils correspondraient à Pt²⁺ de PtO et Pt⁴⁺ de PtO₂, respectivement [32]. En conclusion, le transfert électronique de Pt vers l'oxygène entraîne un déplacement vers les plus grandes énergies de liaison sans modification de la forme du pic qui reste typique d'un matériau conducteur. Le déplacement chimique vers les plus grandes énergies de liaison, observé lors du dépôt, est d'autant plus petit que le dépôt est épais. Il est compatible avec l'hypothèse d'une interface faite de liaisons Pt-O dans PtO₂ et/ou PtO.

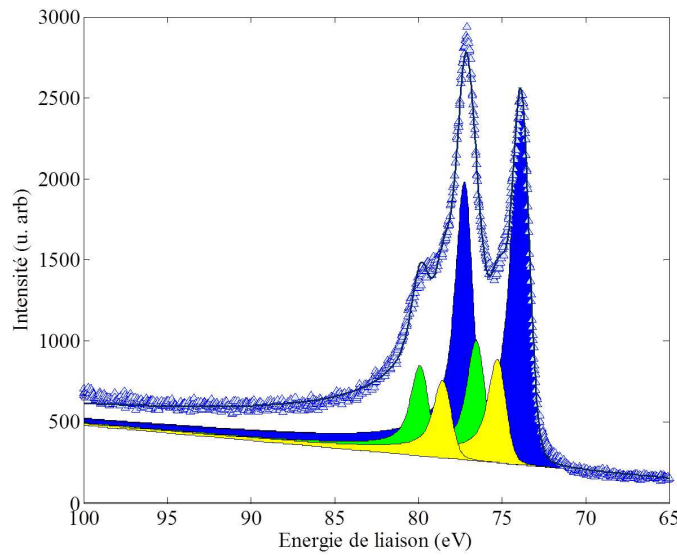


FIGURE 2.12 – Spectre XPS de niveau de cœur Pt4f de l'échantillon 4 après oxydation par un plasma O_2 .

Les paramètres utilisés dans cette étude sont rapportés dans le tableau 2.8. Dans ce tableau, la référence des énergies de liaison (E_ℓ) est l'énergie de liaison du $Gd4d_{5/2}$ du substrat. Les sections efficaces σ_i de photoionisation sont celles données par Scofield [33] à 1486eV dans les unités de la section efficace de C1s. Les paramètres d'ajustement des composantes XPS des niveaux de cœur, sont la largeur à mi-hauteur (FWHM) en eV, le coefficient de la fonction de Voigt (V_c), et le coefficient d'asymétrie (A) de la fonction Doniach-Sunjic comme donnés par le logiciel CASA [34].

5 Étude XPD : structure locale de surface et d'interface

Les courbes XPD polaires (azimutales) des niveaux de cœur O1s, $Gd4d$ et Pt4f ont été tracées en évaluant l'aire de chaque composante dans les niveaux de cœur précédents en

TABLE 2.8 – Paramètres utilisés pour l'analyse XPS. Les composantes d'oxydes de platine obtenues après traitement plasma oxygène de l'échantillon 4 à $\theta = 0$ sont rapportées par rapport à la composante de Pt^0 .

	Niveau	σ_i		E_ℓ (eV)	FWHM (eV)	V_c	A
Pt	Pt4f _{7/2}	8,89	Pt^0	71,9	1,1	70	0,19
			Pt^{2+}	73,3	1,2	70	0,19
			Pt^{4+}	74,5	1,2	70	0,19
Gd	$Gd4d_{5/2}$	5,41	9D_2	141,1	2,0	30	-
	$Gd3d_{5/2}$	43,43		1188	-	-	-
O	O1s	2,85	C	530,4	1,4	30	-

TABLE 2.9 – Sections efficaces de diffusion vers l'avant $\frac{d\sigma}{d\theta} |_{\theta=0}$ et leur largeur à mi-hauteur.

Emetteur		Energie cinétique	Diffuseur	$\frac{d\sigma}{d\theta} _{\theta=0}$	$\Delta\theta$
Pt	Pt4f _{7/2}	1415	Pt	125,88	5,0
			O	12,12	7,0
Gd	Gd4d _{5/2}	1345	Gd	355,75	3,0
			O	12,04	7,5
			Pt	123,57	5,0
	Gd3d _{5/2}	298	Gd	244,44	6,0
			O	9,05	15,0
			Pt	92,63	10,0
O	O1s	952	O	11,42	9,0
			Gd	323,01	3,5
			Pt	109,27	5,5

fonction de l'angle polaire (azimutal) pour un angle azimutal fixe (angle polaire fixe). Ces courbes sont obtenues en tournant l'échantillon par rapport au détecteur d'un pas régulier de 2°. La plage angulaire choisie est de [-10° 70°] pour les courbes de diffraction polaires et de [0° 360°] pour les courbes de diffraction azimutales. Les courbes polaires permettent de déterminer les relations d'épitaxie hors plan et d'étudier le mouillage de la couche de surface. Les courbes azimutales permettent de déterminer les relations d'épitaxie dans le plan.

Les sections efficaces de diffusion vers l'avant $\frac{d\sigma}{d\theta} |_{\theta=0}$ pour les niveaux de coeur considérés et leur largeur à mi-hauteur sont reportées dans le tableau 2.9 (programme NIST [35]).

5.1 Courbes polaires

Les courbes polaires des composantes des niveaux de coeur Pt4f, Gd4d, Gd3d et O1s enregistrées dans les plans (0 1 $\bar{1}$), ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$) et ($\bar{1}$ 1 0) de Gd₂O₃ (111), repérés respectivement par les angles azimutaux $\phi = 30^\circ$, $\phi = 60^\circ$, $\phi = 90^\circ$ sont reportées dans la figure 2.13. Le maximum d'intensité à $\theta = 0$ s'explique par la présence de la direction de diffraction suivant la direction [1 1 1]. Ce maximum permet d'aligner l'échantillon par rapport à la normale et de minimiser le tilt résiduel.

La présence de modulations dans les courbes des niveaux de coeur Gd4d, Gd3d et O1s était attendue puisque le substrat Gd₂O₃ est un monocristal. Par contre, le Pt ayant été déposé par PVD et non épitaxié par EJM, aucune modulation n'était attendue. Or, les courbes polaires montrent des modulations très nettes, aux angles caractéristiques des cristaux FCC orientés (111).

Comme les modulations observées dans les courbes XPD dépendent de la position relative entre un atome (émetteur) et ses plus proches voisins (diffuseur), nous avons présenté dans la figure 2.14 les directions émetteur-diffuseur du Gd₂O₃ (111) et du Pt (111) pour les plans (0 1 $\bar{1}$), ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$) et ($\bar{1}$ 1 0), et celles du α -PtO₂ (001) pour les plans (0 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 2 0) et ($\bar{1}$ 1 0). Les directions émetteur-diffuseur de la structure Gd₂O₃ sont données dans le tableau 2.10 (émetteur O) et le tableau 2.11 (émetteur Gd) et ceux des deux structures PtO₂ et Pt dans le tableau 2.13. Les mailles dans les plans ont été indiquées par un grisé. Les échelles ont été préservées d'une sous figure à l'autre dans la figure 2.14.

– Gd₂O₃ (111)

- (a) Dans le plan (0 1 $\bar{1}$) de Gd₂O₃(111), la maille élémentaire comporte 8 atomes Gd répartis en 4 séries différentes, ayant des géométries différentes de leurs

- diffuseurs. Ces distributions ne sont pas symétriques dans le plan par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$. La somme de toutes les contributions Gd ne sera donc pas symétrique par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$. Cette maille comporte aussi 12 atomes d'oxygène, répartis en 6 séries avec des géométries des proches voisins différentes. Les motifs constitués par ces atomes diffuseurs ne sont pas symétriques par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$. La somme des toutes les contributions O ne sera donc pas symétrique par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$.
- (b) Il y a deux types de plans ($\bar{1}\ 2\ \bar{1}$), notés A et B et dont l'alternance est AAB dans la direction $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}]$. Dans le plan A (16 atomes O plus 8 atomes Gd), il n'y a qu'un seul site Gd (il a un environnement symétrique par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$) et deux sites O (ils ont un environnement symétrique par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$). Dans le plan B (8 atomes O plus 8 atomes Gd), il y a 4 environnements pour O et 4 environnements pour Gd. L'ensemble des plans A et B donne bien une stoechiométrie de 2 Gd pour 3 O.
- (c) Dans le plan ($\bar{1}\ 10$) de $Gd_2O_3(111)$, la cellule élémentaire contient 12 atomes O et 8 atomes Gd. Il y a 4 environnements pour Gd et 6 pour Gd.
- $\alpha\text{-PtO}_2(001)$
- (a) Dans le plan ($0\ \bar{1}\ 0$), la maille élémentaire contient 1 atome de Pt et 2 atomes d'O ayant des environnements différents et non symétriques.
- (b) Le plan ($\bar{1}\ 2\ 0$) A est formé uniquement d'atomes O. Sa cellule élémentaire n'a qu'un type d'atome d'environnement symétrique. Il en va de même, pour le plan ($\bar{1}\ \bar{1}\ 0$) B formé uniquement d'atomes Pt. Il y a deux plans A pour un plan B et la succession est AAB pour obtenir la stoechiométrie.
- (c) Le plan ($\bar{1}\ 1\ 0$) est le symétrique du plan ($0\ 1\ \bar{1}$) par rapport à l'axe $[1\ 1\ 1]$.

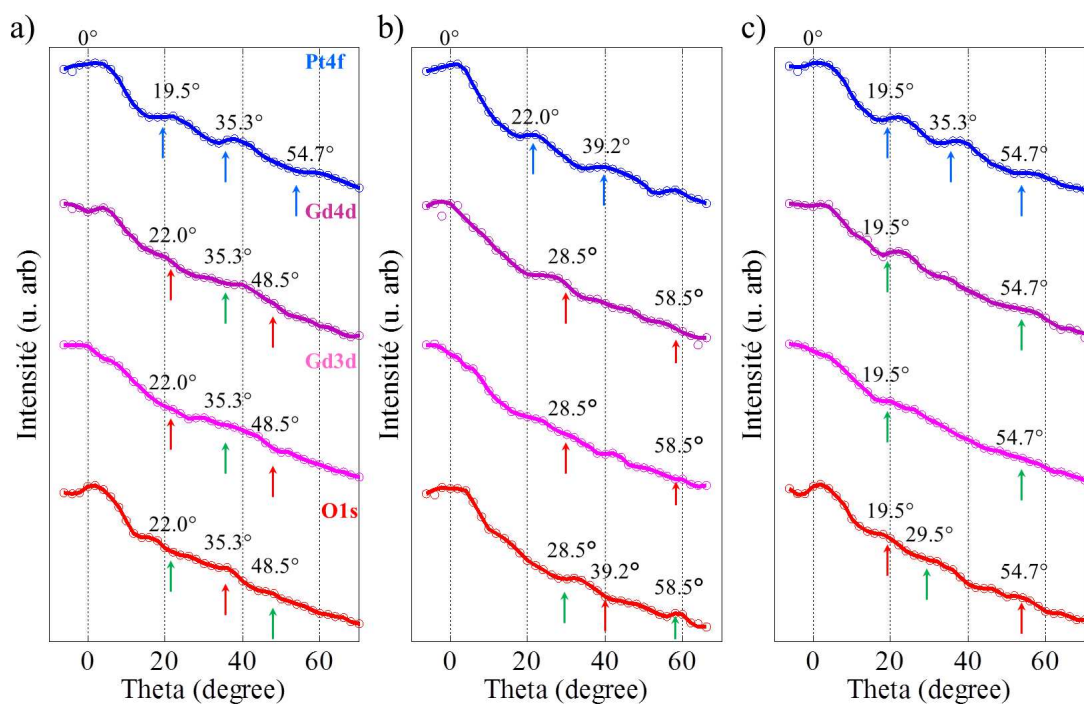


FIGURE 2.13 – Courbes polaires des composantes O1s, Gd4d et Pt4f : (a) plan ($0\ 1\ \bar{1}$), (b) plan ($\bar{1}\ 2\ \bar{1}$) et (c) plan ($\bar{1}\ 1\ 0$) de $Gd_2O_3(111)$.

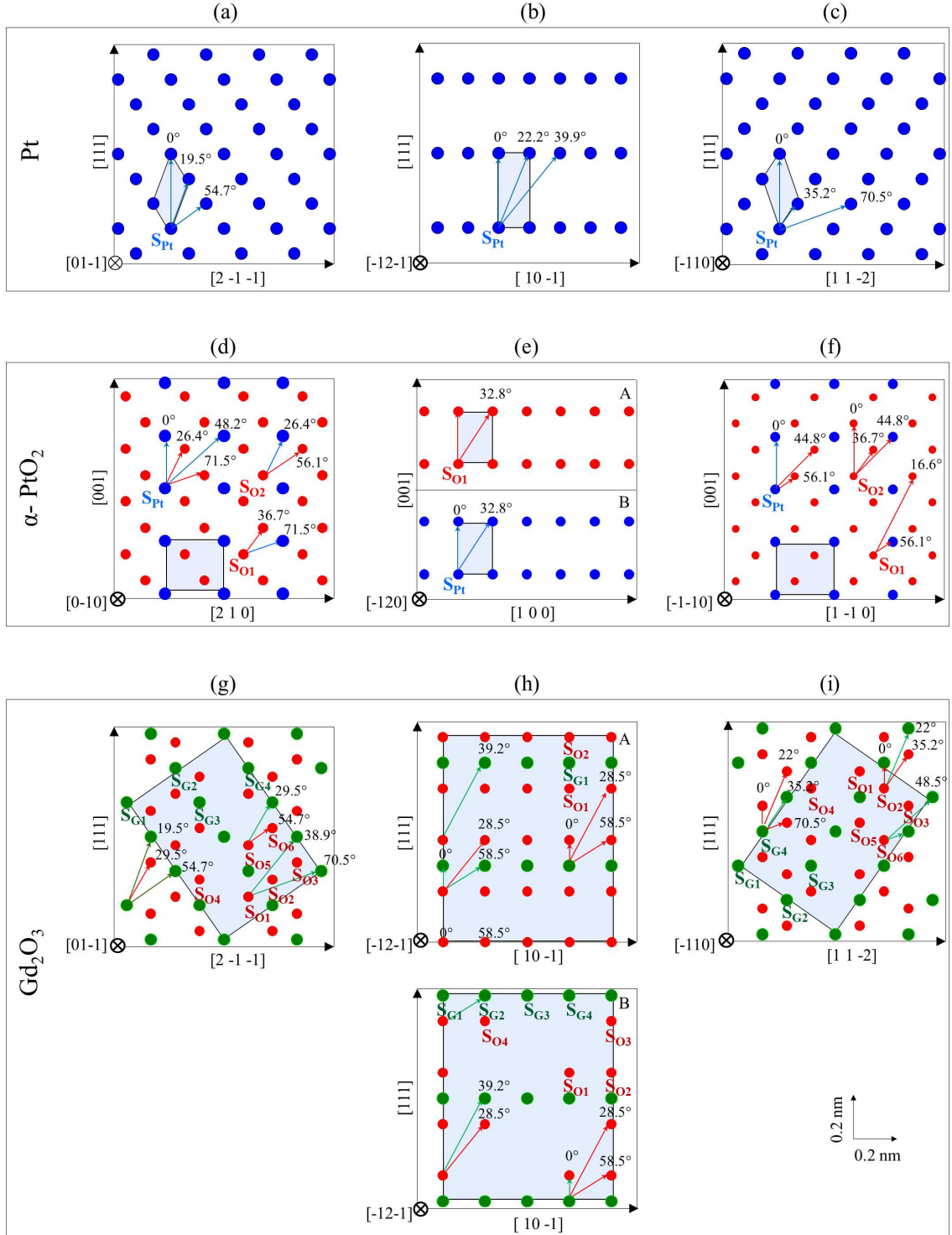


FIGURE 2.14 – (a), (b) et (c) : plans $(0\ 1\ \bar{1})$, $(\bar{1}\ 2\ \bar{1})$ et $(\bar{1}\ 1\ 0)$ de Pt (111) pour respectivement $\phi = 30^\circ$, $\phi = 60^\circ$, $\phi = 90^\circ$. (d), (e) et (f) : plans $(0\ \bar{1}\ 0)$, $(\bar{1}\ \bar{2}\ 0)$ et $(\bar{1}\ \bar{1}\ 0)$ de α -PtO₂(001) pour respectivement $\phi = 30^\circ$, $\phi = 60^\circ$, $\phi = 90^\circ$. (g), (h) et (i) : plans $(0\ \bar{1}\ 0)$, $(\bar{1}\ \bar{2}\ 0)$ et $(\bar{1}\ \bar{1}\ 0)$ de Gd_2O_3 (111) pour respectivement $\phi = 30^\circ$, $\phi = 60^\circ$, $\phi = 90^\circ$.

- **Pt(111)** Dans les plans $(0\ 1\ \bar{1})$, $(\bar{1}\ 2\ \bar{1})$, $(\bar{1}\ 1\ 0)$, il n'y a qu'un seul atome par maille, et donc qu'un seul environnement.

L'identification des modulations dues à la diffraction dans la figure 2.13 a été faite à partir de la figure 2.14. La diffraction de Pt4f est la même dans les plans $(0\ 1\ \bar{1})$ et $(\bar{1}\ 1\ 0)$, ce qui implique la présence de deux domaines de Pt (111).

L'allure générale des courbes polaires montre une diminution lorsque l'angle polaire augmente pour tous les niveaux de cœur. Ceci est normal pour Gd3d, Gd4d et O1s, des niveaux issus du substrat mais étonnant pour Pt4f, un niveau issu d'un film mince de surface : il devrait présenter une augmentation avec l'angle polaire. Comme on l'a déjà vu dans le premier chapitre de photoémission, la morphologie du dépôt joue un rôle important sur le comportement du fond des courbes polaires. On peut donc déduire de ce comportement que le platine démouille à la surface du Gd_2O_3 . Ces résultats sont en accord avec les observations AFM.

5.2 Courbes azimutales

Nous avons enregistré les courbes azimutales des composantes des niveaux de cœur Pt4f, Gd4d et O1s pour trois angles polaires $19,5^\circ$, $35,5^\circ$ et $54,5^\circ$, qui correspondent à des angles clés pour les structures cubiques. Dans la figure 2.15, nous avons tracé en plus des courbes azimutales enregistrées (avec dépôt de Pt), les courbes azimutales de la structure Gd_2O_3/Si (sans dépôt de Pt) obtenues dans le cadre de la thèse de Mario El Kazzi [25], qui vont nous servir de référence. En raison de l'augmentation du trajet parcouru par les photoélectrons lorsque l'angle polaire augmente, l'intensité des pics de photoélectrons à l'angle polaire $54,5^\circ$ est faible.

La figure 2.16 présente la position des différents diffuseurs plus proches voisins dans un cône avec une ouverture angulaire de $2,5^\circ$ pour l'ensemble des émetteurs (O, Gd et Pt) et pour les deux angles polaires $19,5^\circ$ et $35,5^\circ$ considérés. Les directions émetteur-diffuseur pour O et Gd émetteur dans la structure de $Gd_2O_3(111)$ sont rapportées dans le tableau 2.12 et pour Pt émetteur dans la structure Pt(111) dans le tableau 2.14. Ces données vont faciliter l'identification des pics de diffraction dans les courbes azimutales.

La courbe azimutale du Gd4d pour $\theta = 19,5^\circ$ (figure 2.15. (c)), présente une symétrie d'ordre trois avec des maxima d'intensité à $[30^\circ, 150^\circ, -90^\circ]$ qui correspondent aux directions $\langle 2\ 2\ 1 \rangle$. La courbe azimutale de Gd4d pour $\theta = 35,5^\circ$ (figure 2.13. (d)) semble montrer six maxima à $[30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, -150^\circ, -90^\circ, -30^\circ]$ qui pourraient être dus à la combinaison d'effets de diffraction vers l'avant et d'effets d'interférence.

Pour une meilleure identification des pics XPD, nous avons enregistré les courbes de diffraction d'un autre niveau de cœur, Gd3d. Ces dernières présentent une symétrie d'ordre trois avec des maxima d'intensité à $[30^\circ, 150^\circ, -90^\circ]$ pour $\theta = 19,5^\circ$ qui correspondent aux directions $\langle 2\ 2\ 1 \rangle$ et des maxima d'intensité à $[90^\circ, -150^\circ, -30^\circ]$ pour $\theta = 35,5^\circ$, qui correspondent aux directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. En raison de la faible énergie cinétique des photoélectrons Gd3d (298eV), la diffraction de photoélectrons vers l'avant est sujette à des effets de diffraction multiple et d'interférences. Les effets de diffraction vers l'arrière sont négligeables $<1\%$ pour les émetteurs Gd entourés seulement par des diffuseurs Gd (atomes lourds). De plus la largeur angulaire de diffraction à cette énergie est raisonnable pour un atome diffuseur de Gd (6°) comparée à un atome diffuseur d'oxygène (15°) (voir le tableau 2.9).

Par la suite, nous prendrons comme référence les courbes de diffraction du Gd. En effet, nos courbes de diffraction de Gd sont globalement semblables à celles obtenues par Mario el Kazzi [25] malgré la présence de Pt en surface. Nous connaissons donc par ce biais la relation d'épitaxie entre $Gd_2O_3(111)$ et $Si(111)$. Nos courbes confirment par ailleurs la présence d'un seul domaine pour le film d'oxyde.

La première composante O1s(C) attribuée à Gd_2O_3 présente des maxima d'intensité à $[30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, -150^\circ, -90^\circ, -30^\circ]$ dans les deux courbes azimutales à $\theta = 19,5^\circ$ et

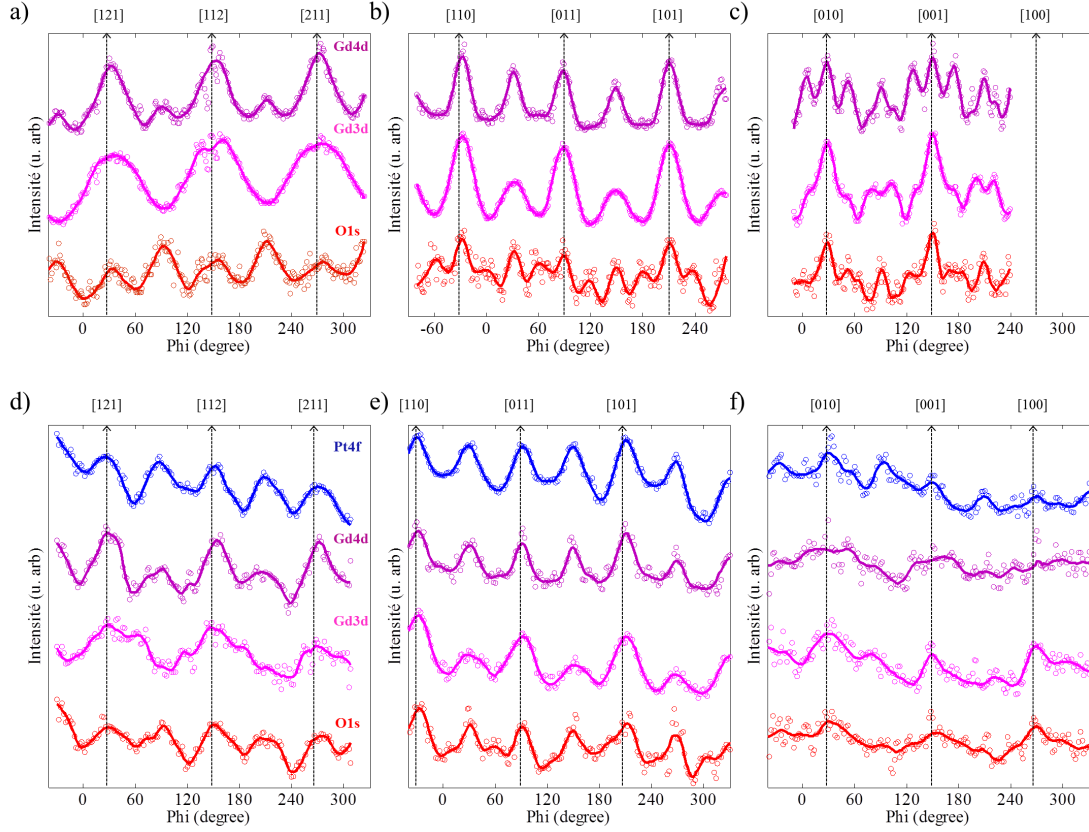


FIGURE 2.15 – Courbes azimutales des composantes Pt4f, O1s (C), Gd3d et Gd4d de l'échantillon 3 à $\theta = 19,5^\circ$, $\theta = 35,5^\circ$ et $\theta = 55,5^\circ$: (a), (b) et (c) sans dépôt de Pt [25], (d), (e) et (f) après dépôt de Pt.

$\theta = 35,5^\circ$, comme dans les courbes sans dépôt. On trouve trois maxima secondaires dans la courbe azimutale à $\theta = 19,5^\circ$ à $[60^\circ, 180^\circ, -120^\circ]$ et six dans la courbe à $\theta = 35,5^\circ$ à $[0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, -120^\circ, -60^\circ]$.

Nous avons rapporté dans la figure 2.17 les courbes de diffraction des composantes O1s(A), O1s(B) et O1s(C) du niveau de coeur O1s. La deuxième composante d'oxygène O1s(B) rapportée dans la figure 2.17 présente un faible effet de diffraction avec une symétrie d'ordre trois. Comme il a été décrit dans la partie spectroscopie de photoémission, ceci pourrait être dû à un état intermédiaire d'oxydation du Gd_2O_3 appauvri en oxygène qui engendrerait une distorsion de la maille d'oxygène et donc un faible effet de diffraction. La composante O1s(A) ne présente aucun effet de diffraction et confirme la formation de silicates amorphes Gd_xSi_yO à l'interface Gd_2O_3/Si .

En résumé, les deux courbes azimutales à $\theta = 19,5^\circ$ et $\theta = 35,5^\circ$ de Pt4f (figure 2.14) montrent six maxima avec des intensités presque équivalentes, ce qui atteste de la croissance bi-domaine de Pt (111). En effet, le Pt4f devrait afficher une symétrie d'ordre trois comme indiqué dans le tableau 2.14. Ces maxima se trouvent à $[30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, -150^\circ, -90^\circ, -30^\circ]$ pour ces deux courbes azimutales à l'angle polaire $\theta = 19,5^\circ$ et $\theta = 35,5^\circ$.

L'indexation de ces maxima avec l'aide de la figure 2.16 et du tableau 2.14 aboutit à deux relations d'épitaxie :

- Les axes dans le plan du Pt(111) sont parallèles à ceux de $Gd_2O_3(111)$ soit $[1 \bar{1} 0]$ Pt(111)// $[1 \bar{1} 0]$ $Gd_2O_3(111)$; les maxima des deux courbes se trouvent alors dans les mêmes directions.

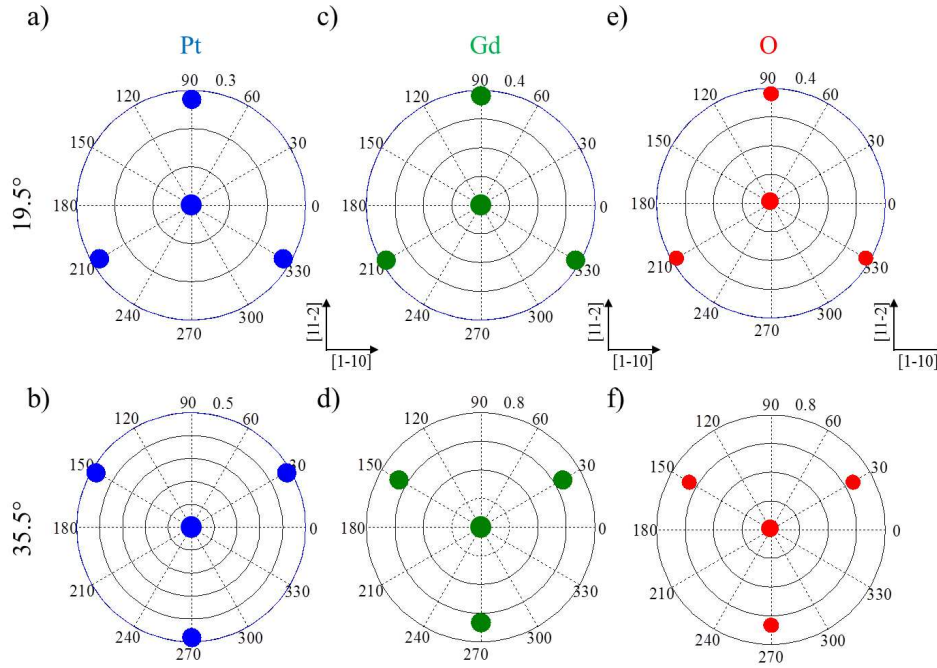


FIGURE 2.16 – Positions des diffuseurs dans le cône avec une ouverture angulaire de $2,5^\circ$ pour les angles polaires $19,5^\circ$ et $35,5^\circ$: (a) et (b) pour l'émetteur Pt de Platine, (c) et (d) pour les 16 émetteurs Gd de Gd_2O_3 et (e) et (f) pour les 24 émetteurs O de Gd_2O_3 .

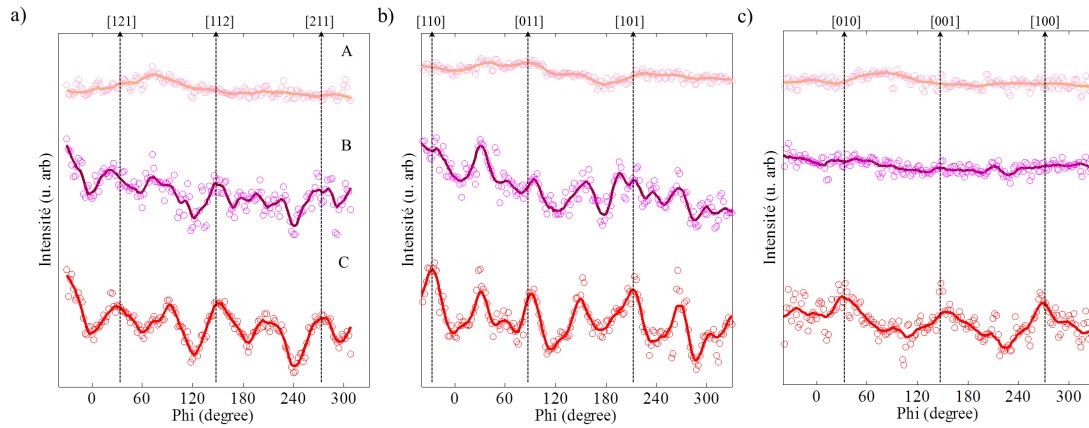


FIGURE 2.17 – Courbes azimutales des composantes O1s (C), O1s (B) et O1s(A) de l'échantillon 3 à : (a) $\theta = 19,5^\circ$, (b) $\theta = 35,5^\circ$ et (c) $\theta = 55,5^\circ$.

- Les axes dans le plan de $Pt(111)$ sont tournés de 180° par rapport à ceux de $Gd_2O_3(111)$, soit $[1\ 0\ \bar{1}] Pt(111) // [1\ \bar{1}\ 0] Gd_2O_3(111)$. Les maxima des deux courbes se trouvent alors à 60° .

On remarque aussi comme pour l'oxygène, la présence de maxima secondaires dans les courbes azimutales à $\theta = 19,5^\circ$ et $\theta = 35,5^\circ$. On trouve ces maxima secondaires à $[0^\circ, 120^\circ, -120^\circ]$ pour la courbe azimutale à $\theta = 19,5^\circ$ et à $[0^\circ, 120^\circ, -120^\circ]$ pour la courbe azimutale à $\theta = 34,5^\circ$. Une première hypothèse serait que ces maxima secondaires soient des interférences. Or, ces maxima secondaires avec une symétrie d'ordre 3 ne peuvent pas

être des interférences, car des interférences qui proviennent de deux domaines tournés de 180° devraient avoir au total une symétrie six. Une deuxième hypothèse reposerait sur la présence d'un troisième domaine de platine, ce qui est impossible car elle impliquerait la présence d'un quatrième domaine puisque la surface de Gd_2O_3 est équivalente dans les deux directions $[1\ 1\ 2]$ et $[\bar{1}\ \bar{1}\ 2]$. Une troisième hypothèse serait une interface. La diffraction de l'oxygène et du platine laisse supposer la formation d'un oxyde à caractère métallique, cela malgré l'absence de signature dans les spectres de spectroscopie de photoémission. L'hypothèse la plus probable est la formation de l'oxyde α -PtO₂ en raison de sa structure hexagonale et de sa stabilité sur une surface Pt(111) à température ambiante [36]. L'oxyde PtO est moins probable car sa symétrie est quadratique.

Les diffuseurs plus proches voisins dans un cône d'ouverture angulaire de $2,5^\circ$ pour l'ensemble des émetteurs (O, Pt) dans la structure de l'oxyde α -PtO₂ pour les deux angles polaires $19,5^\circ$ et $35,5^\circ$ sont rapportés dans la figure 2.18 et les directions émetteur-diffuseur sont rapportées dans le tableau 2.14.

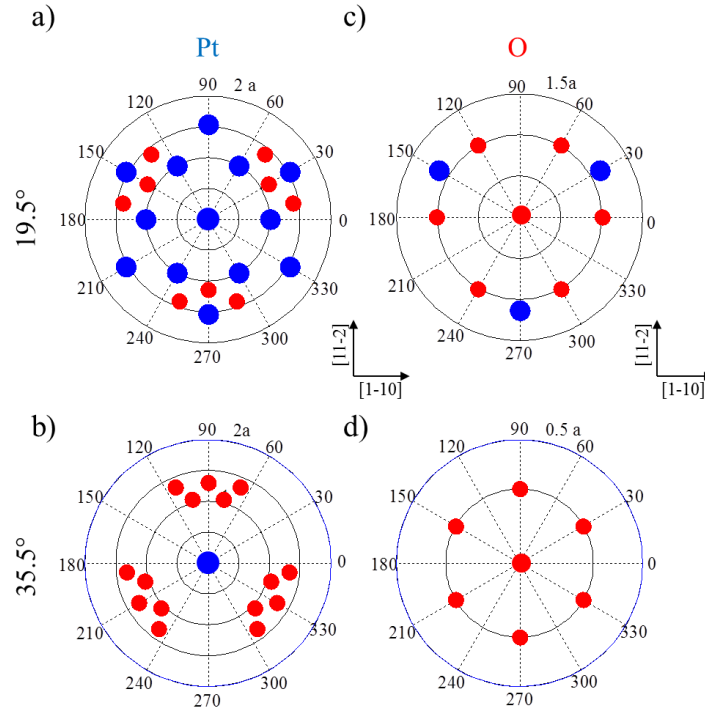


FIGURE 2.18 – Positions des diffuseurs dans un cône d'ouverture angulaire de $2,5^\circ$ pour les angles polaires $19,5^\circ$ et $35,5^\circ$: (a) et (b) pour l'émetteur Pt de α -PtO₂, (c) et (d) pour la somme des deux émetteurs O de α -PtO₂.

Les projections azimutales théoriques prédisent à :

– L'angle polaire $\theta = 19,5^\circ$:

(a) Pour Pt4f : on peut prendre en compte surtout la diffraction Pt- Pt en raison de sa section efficace dix fois plus importante que celle de Pt-O. La courbe de diffraction de Pt4f montre au total six maxima dans les directions $\langle 0\ 2\ 1 \rangle$ dont la projection dans le plan (001) correspond à l'axe $[0\ 1\ 0]$ de α -PtO₂ et à trois autres maxima dans les directions $\langle 27\ \bar{27}\ 8 \rangle$ dont la projection dans le plan (001) correspond à l'axe $[1\ \bar{1}\ 0]$ de α -PtO₂.

(b) Pour O1s : la courbe de diffraction de O1s montre au total six maxima dans les

- directions $\langle 0\ 2\ 1 \rangle$ dont la projection dans le plan (001) correspond à l'axe $[0\ 1\ 0]$ de α -PtO₂ et trois autres maxima dans les directions $\langle \bar{2}\ 7\ 8 \rangle$ dont la projection dans le plan (001) α -PtO₂ correspond à l'axe $[\bar{1}\ 1\ 0]$.
- L'angle polaire $\theta = 35,5^\circ$:
 - (a) Pour Pt4f : la courbe de diffraction montre une symétrie d'ordre trois dans la direction $\langle 2\ 7\ 16 \rangle$ dont la projection dans le plan (001) de α -PtO₂ correspond à l'axe $[1\ \bar{1}\ 0]$.
 - (b) Pour O1s : la courbe de diffraction montre une symétrie d'ordre six dans la direction $\langle 3\ \bar{3}\ 2 \rangle$ dont la projection dans le plan (001) de α -PtO₂ correspond à l'axe $[1\ \bar{1}\ 0]$.

Les directions de diffraction correspondent parfaitement à celles attendues pour la structure de l'oxyde de platine si ses axes principaux dans le plan (0001) de α -PtO₂ présentent une rotation de 30° par rapport à ceux de Gd_2O_3 . La relation d'épitaxie est $[1\ 2\ 0]$ α -PtO₂ // $[1\ \bar{1}\ 0]$ Gd_2O_3 . Cette relation d'épitaxie présente 5 % de désaccord de maille entre une maille de surface de Gd_2O_3 et trois mailles de α -PtO₂. Cette relation d'épitaxie présente seulement 1 % de désaccord avec le platine.

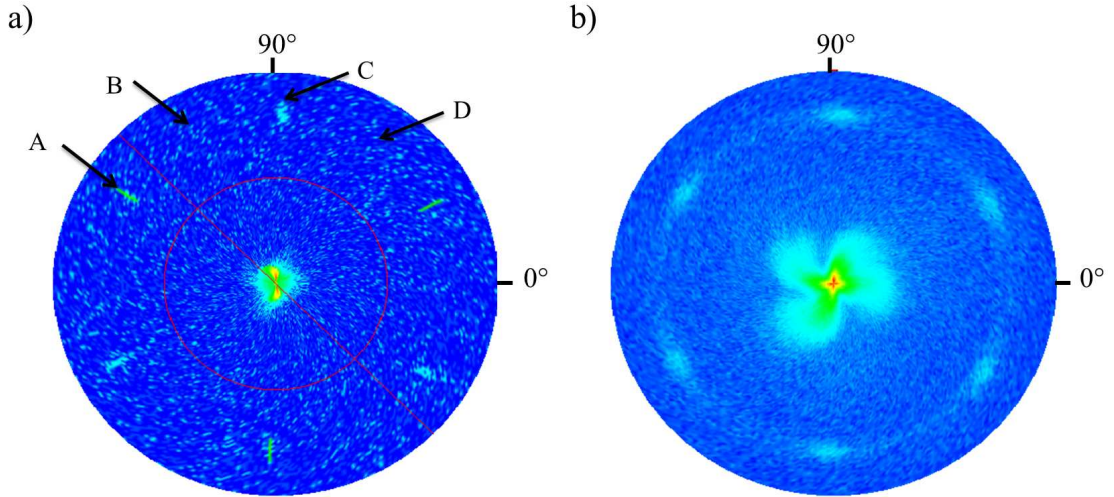
Une étude antérieure montre la formation de l'oxyde de platine adsorbé sur la surface Pt(111) avec une relation d'épitaxie différente de la nôtre : les axes principaux de l'oxyde sont parallèles à ceux de Pt avec un désaccord de maille 5% [36]. Dans ce cas, la formation de l'oxyde a retenu la mémoire cristallographique de la surface du Pt durant l'oxydation contrairement à notre cas où les atomes de Pt s'ordonnent autrement en raison de la présence de l'organisation de l'oxyde Gd_2O_3 . Ces résultats nous interrogent sur la nature du mouillage de cet oxyde de platine : soit l'oxyde de platine mouille toute la surface de Gd_2O_3 , soit cet oxyde de platine n'est présent qu'à l'interface entre les îlots de Pt et Gd_2O_3 .

En analysant plus attentivement les courbes polaires, on peut remarquer une direction de diffraction à $\theta = 48,2^\circ$ des plans $(0\ -1\ 0)$ du PtO₂ qui se trouve à côté de la modulation à $39,2^\circ$ du Pt dans le plan $(-1\ 2\ -1)$ du Pt. Elle est cependant plus difficile à identifier dans les courbes polaires que dans les courbes azimutales, car cela nécessiterait d'avoir au moins une référence du Pt (111) à cause du fond variable.

6 Caractérisation par diffraction des rayons X (XRD)

La figure 2.19 montre deux figures de pôles réalisées sur l'échantillon 3. La mesure consiste à fixer un angle de Bragg et à faire tourner l'échantillon dans toutes les directions de l'espace à l'aide de deux axes : l'axe polaire appelé χ et l'axe azimutal appelé ϕ . La figure est ainsi constituée d'une série de scans azimutaux entre 0° et 360° pour un angle polaire variant entre 0° et 90° (0° indiquant le centre de la figure de pôle). Sur ces figures, la présence d'un pic peut être associée à une orientation cristallographique. Les figures de pôles de la figure 2.19 ont été réalisées avec un pas angulaire de $0,5^\circ$ pour χ et ϕ , un monochromateur a été utilisé. Sur la figure 2.19, (a) l'angle de Bragg a été fixé à $2\theta = 28,6^\circ$. Cette angle correspond à la réflexion (222) du Gd_2O_3 . Il faut cependant remarquer que cet angle est très proche de la réflexion (111) du Si $28,44^\circ$ et qu'elle sera par conséquent détectée lors des mesures. Elle est aussi choisie en raison de sa forte intensité. La figure 2.19, (b) a été réalisée pour un angle de Bragg de $39,7^\circ$ soit la réflexion (111) du Pt.

La figure 2.19, (a) montre une surintensité au centre de la figure pour $\chi = 0^\circ$ ce qui est en accord avec un substrat de silicium (111). On remarque également 6 pics situés à un angle de $70,5^\circ$ du centre de la figure. Trois de ces pics (taches A) séparés par 120° peuvent

FIGURE 2.19 – Figures de pole : texture (111) : (a) Gd_2O_3 et Si et (b) Pt.

être associés au substrat de silicium. Ces trois pics sont fins, ce qui est en accord avec un monocristal de silicium. Les trois autres pics (taches B) sont aussi séparés de 120° mais décalés azimutalement de 60° par rapport au pic du Si : ils sont attribués au Gd_2O_3 . La position relative de ces taches A et B de diffraction confirme la structure (111) de l'oxyde avec la relation d'épitaxie donnée par $[1\bar{1}0] Gd_2O_3(111) // [10\bar{1}] Si(111)$.

La figure 2.19. (b) montre un pic au centre de la figure attestant de la texture (111) hors plan du Pt. De plus, on distingue clairement six pics situés à un angle polaire $\chi = 70,5^\circ$ et séparés de 60° azimutalement. Cette figure confirme la présence de deux domaines avec la relation d'épitaxie donnée par $[1\bar{1}0] Pt(111) // [1\bar{1}0] Gd_2O_3(111)$ et $[10\bar{1}] Pt(111) // [1\bar{1}0] Gd_2O_3(111)$. On remarque aussi la présence d'un anneau continu pour le Pt qui est en accord avec une structure dite de « fibre », c'est-à-dire pour laquelle le platine est orienté aléatoirement autour de l'axe $[111]$.

Les figures de diffraction θ - 2θ aux points A, B, C et D correspondent respectivement à : $\chi = 70,5^\circ$, $\phi = 150^\circ$; $\chi = 70,5^\circ$, $\phi = 120^\circ$; $\chi = 70,5^\circ$, $\phi = 90^\circ$; et $\chi = 70,5^\circ$, $\phi = 60^\circ$ sont rapportées dans la figure 2.20. Ces courbes confirment la signature de Pt (111) et de l'oxyde Gd_2O_3 (111). Nous avons utilisé la largeur à mi-hauteur pour déterminer approximativement la taille des cristallites dans les îlots de Pt. La taille moyenne obtenue est de 7,3nm. Cette valeur est proche du diamètre moyen des îlots (6nm) obtenue par AFM. Cela confirme la formation d'îlots avec un domaine cristallin cohérent. Toutefois, aucune signature de diffraction associable à l'oxyde PtO_2 n'apparaît, en particulier aux points B et D (rotation de 30° des axes principaux par rapport au Pt), probablement en raison de la faible épaisseur et du faible ordre suivant l'axe c de l'oxyde. Des mesures de diffraction en incidence rasante semblent nécessaires pour compléter l'étude sur la structure à l'interface.

7 Conclusion

Notre étude de l'hétérostructure Pt/ $Gd_2O_3(111)/Si(111)$ a permis, en combinant la photoémission (XPS et XPD), la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie à force atomique (AFM), de mieux comprendre comment un métal noble difficilement oxydable, le platine, déposé sur une couche mince d'oxyde se réorganise pour minimiser son énergie totale. Chacune des techniques utilisées a porté un regard sur un des aspects du problème. L'AFM a clairement montré que le dépôt était fait d'une population dense d'îlots qui

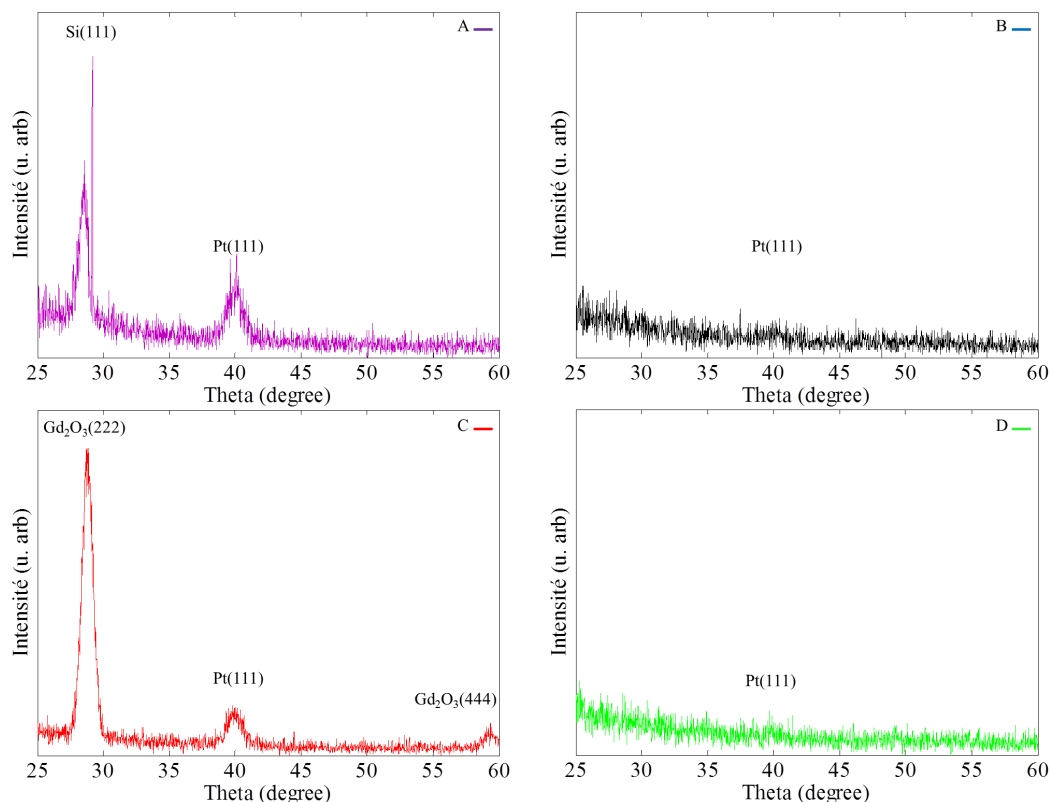


FIGURE 2.20 – Courbes de diffraction θ - 2θ à $\chi = 70,5^\circ$ aux point A ($\phi = 150^\circ$), B ($\phi = 120^\circ$), C ($\phi = 90^\circ$) et D ($\phi = 60^\circ$).

grossissaient avec le taux de Pt déposé, avant de coalescer. La spectroscopie XPS a mis en évidence la présence de silicates à l'interface $Gd_2O_3/Si(111)$ et un état d'oxydation lacunaire de Gd_2O_3 . Comme l'écart en énergie entre le Pt4f et Gd4d diminue en fonction de l'épaisseur du dépôt ou de l'angle d'analyse, tout porte à penser qu'un transfert de charge existe à l'interface Pt/ $Gd_2O_3(111)$. Les analyses structurales par diffraction des photoélectrons montrent que le dépôt de Pt comporte des cristallites orientées $\langle 111 \rangle$ sur Gd_2O_3 avec deux orientations dans le plan données par $[1\bar{1}0] Pt(111) // [1\bar{1}0] Gd_2O_3(111)$ et $[10\bar{1}] Pt(111) // [1\bar{1}0] Gd_2O_3(111)$. Ce résultat est confirmé par les résultats de diffraction des rayons X. Cette dernière montre une structure de fibre du dépôt de Pt : une partie des cristallites est orientées $\langle 111 \rangle$ avec des orientations aléatoires dans le plan. Cette structure de fibre ne peut pas être mise en évidence par XPD car la technique ne voit que la partie organisée du dépôt par rapport au substrat. Par contre, contrairement à l'XRD, l'étude XPD met en évidence la présence d'un oxyde d'interface $PtO_2(001)$ bien que le Pt soit connu pour être un métal noble difficilement oxydable. Les axes principaux de cet oxyde de platine identifié comme α - $PtO_2(001)$, présentent une rotation de 30° dans le plan d'interface par rapport à ceux de $Gd_2O_3(111)$. En d'autres termes, la relation d'épitaxie est $[120] \alpha$ - $PtO_2(001) // [1\bar{1}0] Gd_2O_3(111)$. Cette relation d'épitaxie correspond à 5% de désaccord de maille entre une maille de surface de Gd_2O_3 et trois mailles de α - PtO_2 et seulement 1 % de désaccord avec platine. Cette relation d'épitaxie n'exclut pas la présence d'une phase désordonnée de l'oxyde de platine qui pourrait servir de départ à la structure de fibre du platine observée par XRD. Cette interface ne peut pas être observée par XRD en raison de sa faible épaisseur et de son faible ordre suivant l'axe c. Cette formation n'est

pas vue non plus par XPS car le déplacement chimique n'est pas suffisant en raison du caractère métallique du platine

Pour finir, la réflectivité et l'AFM ont montré qu'au premier stade de la croissance, il existait un démouillage du platine à la surface de l'oxyde. Ainsi, pendant la croissance, la cohésion des atomes de platine augmente et finit par prévaloir sur l'adhésion à l'interface. L'énergie interfaciale est importante car associée à la présence d'un désaccord de maille. Elle favorise le démouillage car ce dernier diminue la surface de contact entre le métal et Gd_2O_3 . L'allure des courbes XPD polaires du platine, est en accord avec ces observations.

En conclusion, cette étude montre l'utilité de XPD pour mettre en évidence la présence de cristallites orientées sur un substrat, mais surtout celle d'orientations d'interface préférentielles. Rien dans nos mesures n'indique une encapsulation du platine par un oxyde contrairement à ce que nous allons observer pour le système Au/SiO₂/Si.

TABLE 2.10: Courbes polaires de Gd₂O₃ : Emetteur oxygène pour les angles azimutaux $\phi = \pm 30^\circ \pm 3^\circ$, $\phi = \pm 60^\circ \pm 3^\circ$ et $\phi = \pm 90^\circ \pm 3^\circ$. Les angles polaires (θ) sont en deg, les distances (d) en nm.

E	D	θ	d	E	D	θ	d
$\phi = 0^\circ$				$\phi = \pm 180^\circ$			
O	O			O	O		
1,2,3,4,5,6,7,8,	17,11,-,15,18,16,20,22,	39,23	0,604	1,2,3,4,5,6,7,8,	14,22,24,-,23,21,-,11,	39,23	0,604
9,10,11,12,13,14,15,16	14,-,8,23,21,1,-,13,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	17,19,2,18,16,9,4,6,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	9,12,10,-,6,2,5,3	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	1,5,-,7,13,8,12,-	"	"
O	Gd			O	Gd		
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,3,-,15,16,-,4,	28,26	0,800	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,4,-,8,7,-,3,	28,26	0,800
9,10,11,12,13,14,15,16	-,13,-,7,-,6,-,10,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,12,-,16,-,9,-,14,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	9,-,1,14,-,1,	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	6,-,2,10,-,11	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	4,-,7,-,8,13,-,	58,52	0,448	1,2,3,4,5,6,7,8,	3,-,16,-,15,12,-,	58,52	0,448
9,10,11,12,13,14,15,16	3,-,6,-,15,-,14,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	4,-,9,-,8,-,10,-,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,5,2,-,9,11,-,	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	-,11,1,-,6,5,-,	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	9,-,11,-,10,1,-,	72,98	0,800	1,2,3,4,5,6,7,8,	9,-,11,-,10,1,-,	72,98	0,800
9,10,11,12,13,14,15,16	6,-,4,-,14,-,8,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	6,-,4,-,14,-,8,-,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,7,13,-,3,16,5	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	-,7,13,-,3,16,-	"	"
$\phi = 30^\circ$				$\phi = -30^\circ$			
O	O			O	O		
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,12,19,8,20,9,-,5,	19,47	0,662	1,2,3,4,5,6,7,8,	15,16,11,-,17,7,-,21,	35,26	0,382
9,10,11,12,13,14,15,16	3,16,23,-,1,-,22,14,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,5,13,14,-,4,19,20,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	24,-,6,4,17,18,7,-	54,74	0,270	17,18,19,20,21,22,23,24	-,9,23,24,-,6,1,-	70,53	0,468
1,2,3,4,5,6,7,8,	5,3,-,1,-,2,16,-,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,4,3,6,5,17,19,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	12,-,19,8,23,17,11,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	20,22,-,13,12,-,18,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	18,-,13,22,24,10,-	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	7,16,8,9,23,10,21,2	"	"
O	Gd			O	Gd		
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,5,-,6,13,-,11,	29,50	0,482	1,2,3,4,5,6,7,8,	15,-,3,-,2,11,-,	22,00	0,589
9,10,11,12,13,14,15,16	-,8,-,12,-,7,-,3,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	8,-,10,-,1,-,12,-,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	16,-,10,4,-,1,	38,94	0,702	17,18,19,20,21,22,23,24	-,9,7,-,14,-,1,	48,53	0,589
1,2,3,4,5,6,7,8,	13,-,14,-,5,3,-,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,13,-,5,14,-,12,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	12,-,2,-,11,-,16,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,4,-,10,-,1,-,16,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,15,9,-,1,8,-,	70,53	0,702	17,18,19,20,21,22,23,24	2,-,9,7,-,8	70,53	0,234
1,2,3,4,5,6,7,8,	10,-,9,-,12,7,-,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,2,-,1,4,-,15,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	14,-,8,-,13,-,1,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,11,-,3,-,10,-,13,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,4,5,-,15,3,-	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	14,-,16,12,-,9	"	"
$\phi = 60^\circ$				$\phi = -60^\circ$			
O	O			O	O		
1,2,3,4,5,6,7,8,	16,15,17,7,11,-,12,-,	39,23	0,604	1,2,3,4,5,6,7,8,	12,-,20,9,19,8,21,3,	39,23	0,604
9,10,11,12,13,14,15,16	21,3,-,22,10,6,20,19,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	5,15,24,-,2,18,14,22	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	13,8,24,23,-,4,2,1	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	23,10,4,6,11,-,7	"	"
O	Gd			O	Gd		
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,15,-,2,3,-,8,	28,26	0,800	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,11,-,9,12,-,5,	28,26	0,800
9,10,11,12,13,14,15,16	-,5,-,4,-,14,-,12,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,15,-,13,-,16,-,4	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	10,-,7,13,-,6	58,52	0,448	17,18,19,20,21,22,23,24	7,-,14,3,-,2	58,52	0,448
1,2,3,4,5,6,7,8,	8,-,4,-,1,5,-,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	5,-,13,-,6,15,-,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	15,-,14,-,2,-,13,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	11,-,16,-,9,-,3,-	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,6,16,-,10,9,-	72,98	0,800	17,18,19,20,21,22,23,24	-,2,10,-,7,1,-	72,98	0,800
1,2,3,4,5,6,7,8,	12,-,10,-,11,4,-,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	13,-,14,-,5,3,-,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	13,-,1,-,5,-,7,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	12,-,2,-,11,-,16,-	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,8,6,-,2,15,-	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	-,15,9,-,1,8,-	"	"
$\phi = 90^\circ$				$\phi = -90^\circ$			
O	O			O	O		
1,2,3,4,5,6,7,8,	7,-,15,-,16,18,9,10,	35,26	0,382	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,10,-,24,21,23,1,-	19,47	0,662
9,10,11,12,13,14,15,16	-,2,19,21,23,-,12,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	7,8,-,16,18,20,3,5,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	20,13,22,14,5,-,6,4	70,52	0,468	17,18,19,20,21,22,23,24	-,6,11,17,12,19,13,-	54,74	0,270
1,2,3,4,5,6,7,8,	2,1,5,6,3,4,-,9,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,7,16,18,15,8,-,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	8,-,17,-,22,16,15,	"	"	10,1,20,5,24,-,12,-,	-,15,-,13,-,16,-,4	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	11,-,20,19,-,14,24,23	"	"	19,-,14,22,3,-,4,6	7,-,14,3,-,2	"	"
O	Gd			O	Gd		
1,2,3,4,5,6,7,8,	2,-,15,-,16,9,-,	22,00	0,589	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,2,-,16,15,-,1,	29,50	0,482
9,10,11,12,13,14,15,16	1,-,12,-,7,-,11,-,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,6,-,8,-,13,-,11,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,10,4,-,13,14,-	48,53	0,589	17,18,19,20,21,22,23,24	12,-,4,5,-,14	38,94	0,702
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,6,-,14,5,-,9,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	9,-,11,-,10,1,-,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	-,1,-,11,-,4,-,15,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	6,-,4,-,14,-,8,-,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	3,-,12,8,-,7	70,53	0,234	17,18,19,20,21,22,23,24	-,7,13,-,3,16,-	70,53	0,702
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,1,-,7,8,-,2,	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	2,-,15,-,16,9,-,	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	-,9,-,15,-,12,-,5,	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	1,-,12,-,7,-,11,-,	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	13,-,3,11,-,10	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	-,10,4,-,13,14,-	"	"

TABLE 2.11: Courbes polaires de Gd_2O_3 : Emetteur gadolinium pour les angles azimutaux $\phi = \pm 30^\circ \pm 3^\circ$, $\phi = \pm 60^\circ \pm 3^\circ$ et $\phi = \pm 90^\circ \pm 3^\circ$. Les angles polaires (θ) sont en deg, les distances (d) en nm.

E	D	θ	d	E	D	θ	d
$\phi = 0^\circ$				$\phi = \pm 180^\circ$			
Gd	O			Gd	O		
1,2,3,4,5,6,7,8,	19,-,1,9,23,22,-,13,	28,26	0,800	1,2,3,4,5,6,7,8,	-,19,9,1,18,11,3,6,	28,26	0,800
9,10,11,12,13,14,15,16	11,15,18,7,-,6,3	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	22,-,23,-,7,15,13,-	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,20,8,2,-,17,5,4,	58,52	0,448	1,2,3,4,5,6,7,8,	20,-,2,8,24,14,12,-,	58,52	0,448
9,10,11,12,13,14,15,16	14,21,24,10,-,16,-,12	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	17,16,-,-,10,21,4,5	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	10,-,17,14,5,2,24,21,	72,98	0,800	1,2,3,4,5,6,7,8,	10,-,17,14,5,2,24,21,	72,98	0,800
9,10,11,12,13,14,15,16	8,-,12,20,-,4,16,-	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	8,-,12,20,-,4,16,-	"	"
$\phi = 30^\circ$				$\phi = -30^\circ$			
Gd	Gd			Gd	Gd		
1,2,3,4,5,6,7,8,	15,8,7,16,12,11,2,3,	19,47	0,662	1,2,3,4,5,6,7,8,	5,11,10,14,3,15,6,13,	35,26	0,382
9,10,11,12,13,14,15,16	5,6,13,14,10,9,4,1	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	8,1,4,7,16,2,12,9	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	4,3,2,1,14,13,8,7	54,74	0,541				
9,10,11,12,13,14,15,16	12,11,10,9,6,5,16,15	"	"	Gd	O		
Gd	O			1,2,3,4,5,6,7,8,	12,5,4,-,14,21,8,20,	22,00	0,589
1,2,3,4,5,6,7,8,	15,-,23,18,19,-,7,11,	29,50	0,448	9,10,11,12,13,14,15,16	16,-,17,-,24,10,-,2	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	3,1,-,6,13,9,22,-	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	11,22,-,7,13,19,15,18,	48,53	0,589
1,2,3,4,5,6,7,8,	22,11,7,-,6,-,23,	79,98	0,448	9,10,11,12,13,14,15,16	-,3,6,1,9,-,23,-	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	19,-,13,9,1,3,18,15	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	3,-,13,6,11,15,1,-,	70,53	0,234
$\phi = 60^\circ$				$\phi = -60^\circ$			
Gd	O			Gd	O		
1,2,3,4,5,6,7,8,	5,12,-,4,17,16,2,-,	58,52	0,448	1,2,3,4,5,6,7,8,	16,21,24,-,20,12,-,17,	58,52	0,448
9,10,11,12,13,14,15,16	21,10,14,24,-,20,8	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	5,2,-,4,-,8,14,10	"	"
$\phi = 90^\circ$				$\phi = -90^\circ$			
Gd	Gd			Gd	Gd		
1,2,3,4,5,6,7,8,	6,9,12,13,15,2,14,5,	35,26	0,382	1,2,3,4,5,6,7,8,	9,6,13,12,8,1,10,11,	19,47	0,662
9,10,11,12,13,14,15,16	1,7,8,4,3,16,11,10	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	2,16,15,3,4,7,5,14	"	"
				1,2,3,4,5,6,7,8,	2,1,4,3,11,9,16,15,	54,74	0,541
Gd	O			9,10,11,12,13,14,15,16	6,14,5,13,12,10,8,7	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	8,2,-,20,21,10,-,12,	22,00	0,589	Gd	O		
9,10,11,12,13,14,15,16	-,16,17,14,24,5,4	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	9,1,-,19,-,-,13,-,	29,50	0,448
1,2,3,4,5,6,7,8,	7,-,22,11,-,9,18,15,	48,53	0,589	9,10,11,12,13,14,15,16	7,18,15,11,22,23,3,4	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	1,6,3,-,19,13,-,23	"	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	7,-,22,-,11,9,18,15,	38,94	0,702
1,2,3,4,5,6,7,8,	1,9,19,-,15,7,6,3,	70,53	0,234	9,10,11,12,13,14,15,16	1,6,3,-,19,13,-,23	"	"
9,10,11,12,13,14,15,16	-,23,-,22,11,18,-,13	"	"				

TABLE 2.12: Courbes azimutales de Gd_2O_3 : Les Directions émetteur (E) - diffuseur (D)" et distances "émetteur (E) - diffuseur (D)" pour les angles polaires $\theta = 19,5^\circ \pm 3^\circ$ et $\theta = 35,5^\circ \pm 3^\circ$. Les angles azimutaux (ϕ) sont en deg, les distances (d) en nm.

E	D	θ	ϕ	d	E	D	θ	ϕ	d
$\theta = 19,5^\circ \pm 3$					$\theta = 35,5^\circ \pm 3$				
Gd	Gd				Gd	Gd			
1,2,3,4,5,6,7,8,	10,14,5,11,1,7,12,9,	19,5	150	0,662	1,2,3,4,5,6,7,8,	16,7,8,15,9,10,3,2	35,3	-150	0,382
9,10,11,12,13,14,15,16	16,3,2,15,8,4,6,13	"	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	14,13,6,5,11,12,1,4	"	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	15,8,7,16,12,11,2,3,	"	30	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	5,11,10,14,3,15,6,13	"	-30	"
9,10,11,12,13,14,15,16	5,6,13,14,10,9,4,1	"	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	8,1,4,7,16,2,12,9	"	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	9,6,13,12,8,1,10,11,	"	-90	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	6,9,12,13,15,2,14,5,	"	90	"
9,10,11,12,13,14,15,16	2,16,15,3,4,7,5,14	"	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	1,7,8,4,3,16,11,10	"	"	"
Gd	O								
1,2,3,4,5,6,7,8,	8,2,-,20,21,10,-,12,	22,0	90	0,589					
9,10,11,12,13,14,15,16	-,16,17,14,24,5,4	"	"	"					
1,2,3,4,5,6,7,8,	12,5,4,-,14,21,8,20,	"	-30	"					
9,10,11,12,13,14,15,16	16,-,17,-,24,10,-,2	"	"	"					
1,2,3,4,5,6,7,8,	24,-,16,21,2,4,14,10,	"	-150	"					
9,10,11,12,13,14,15,16	-,20,8,12,5,-,-,17	"	"	"					
O	O				O	O			
1,2,3,4,5,6,7,8,	23,24,-,14,10,22,6,-,	19,5	150	0,662	1,2,3,4,5,6,7,8,	13,-,9,20,8,19,23,4,	35,3	-150	0,382
9,10,11,12,13,14,15,16	18,-,3,-,11,12,1,2	"	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	6,-,-,2,-,16,-,10	"	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	5,-,15,16,8,-,19,20	"	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	21,22,3,5,-,15,11,17	"	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,12,19,8,20,9,-,5,	"	30	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	15,16,11,-,17,7,-,21,	"	-30	"
9,10,11,12,13,14,15,16	3,16,23,-,1,-,22,14,	"	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,5,13,14,-,4,19,20,	"	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	24,-,6,4,17,18,7,-	"	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	-,9,23,24,-,6,1,2	"	"	"
1,2,3,4,5,6,7,8,	-,10,-,24,21,23,1,-,	"	-90	"	1,2,3,4,5,6,7,8,	7,-,15,-,16,18,9,10,	"	90	"
9,10,11,12,13,14,15,16	7,8,-,16,18,20,3,5,	"	"	"	9,10,11,12,13,14,15,16	-,2,19,21,23,-,12	"	"	"
17,18,19,20,21,22,23,24	-,6,11,17,12,19,13,-	"	"	"	17,18,19,20,21,22,23,24	20,13,22,14,5,-,6,4	"	"	"

TABLE 2.13: Courbes polaires de $PtO_2(0001)$ et $Pt(111)$: Directions et distances émetteur (E) - diffuseur (D) pour les angles azimutaux $\phi = \pm 30^\circ \pm 3^\circ$, $\phi = \pm 60^\circ \pm 3^\circ$ et $\phi = \pm 90^\circ \pm 3^\circ$. les angles polaires (θ) sont en deg, les distances (d) en nm.

E	D	θ	d	E	D	θ	d	E	D	θ	d
$\phi = +/ - 30^\circ$ [PtO ₂ (0001)]				$\phi = +30^\circ$ [Pt(111)]				$\phi = -30^\circ$ [Pt(111)]			
Pt	O _{2,1}	16,61	0,626	Pt	Pt	19,47	4,80	Pt	Pt	10,03	9,19
Pt	O _{1,2}	30,82	0,699	Pt	Pt	35,26	8,32	Pt	Pt	35,26	2,77
Pt	Pt	48,20	0,720	Pt	Pt	54,74	3,92	Pt	Pt	60,51	9,19
Pt	O _{2,1}	56,16	0,215	Pt	Pt	74,21	8,32	Pt	Pt	70,53	6,79
Pt	O _{1,2}	71,47	0,378								
Pt	O _{2,1}	80,48	0,726								
O _{2,1}	O _{1,2}	20,45	0,512								
O _{1,2}	Pt	26,43	0,402								
O _{1,2}	O _{2,1}	36,71	0,599								
O _{2,1}	Pt	44,84	0,508								
O _{1,2}	O _{1,2}	48,20	0,720								
O _{2,1}	O _{2,1}	48,20	0,720								
$\phi = +/ - 60^\circ$				$\phi = +60^\circ$				$\phi = -60^\circ$			
Pt	Pt	32,86	0,571	Pt	Pt	22,21	7,33	Pt	Pt	22,21	7,33
Pt	Pt	52,25	0,784	Pt	Pt	39,23	8,77	Pt	Pt	39,23	8,77
O ₁	O ₁	32,86	0,571								
O ₂	O ₂	32,86	0,571								
$\phi = +/ - 90^\circ$				$\phi = +90^\circ$				$\phi = -90^\circ$			
Pt	O _{1,2}	16,61	0,626	Pt	Pt	10,03	9,19	Pt	Pt	19,47	4,80
Pt	O _{2,1}	30,82	0,699	Pt	Pt	35,26	2,77	Pt	Pt	35,26	8,32
Pt	Pt	48,21	0,720	Pt	Pt	60,51	9,19	Pt	Pt	54,74	3,92
Pt	O _{1,2}	56,16	0,216	Pt	Pt	70,53	6,79	Pt	Pt	74,21	8,32
Pt	O _{2,1}	71,47	0,378								
Pt	O _{1,2}	80,48	0,726								
O _{1,2}	O _{2,1}	20,45	0,512								
O _{2,1}	Pt	26,43	0,402								
O _{2,1}	O _{1,2}	36,71	0,599								
O _{2,1}	Pt	44,84	0,508								
O _{1,2}	O _{1,2}	48,20	0,720								
O _{1,2}	O _{2,1}	48,20	0,720								

TABLE 2.14: Courbes azimutales de $\alpha - PtO_2(0001)$ et $Pt(111)$: les Directions "émetteur (E) - diffuseur (D)" et distances "émetteur (E) - diffuseur (D)" pour les angles polaires $\theta = 19,5^\circ \pm 3^\circ$ et $\theta = 35,5^\circ \pm 3^\circ$. Les angles azimutaux (ϕ) sont en deg, les distances (d) en nm.

$\alpha - PtO_2(0001)$									
$\theta = 19,5^\circ \pm 3$					$\theta = 35,5^\circ \pm 3$				
E	D	θ	ϕ	d	E	D	θ	ϕ	d
Pt	Pt	17,90	180	1,001	Pt	Pt	35,3	180	0,571
		"	120	"			"	120	"
		"	60	"			"	60	"
		"	0	"			"	0	"
		"	-60	"			"	-60	"
		"	-120	"			"	-120	"
Pt	O	16,61	150	0,626	O	O	32,86	180	0,571
	2	"	90	"	1,2	1,2	"	120	"
	2	"	30	"	"	"	"	60	"
	1	"	-30	"	"	"	"	0	"
	2	"	-90	"	"	"	"	-60	"
	1	"	-150	"	"	"	"	-120	"
O	Pt	20,45	150	0,512	O	O	36,71	150	0,599
1		"	90	"	1	2	"	90	"
2		"	30	"	2	1	"	30	"
1		"	-30	"	1	2	"	-30	"
2		"	-90	"	2	1	"	-90	"
1		"	-150	"	1	2	"	-150	"
2		"			2	1	"		
Pt(111)									
$\theta = 19,5^\circ \pm 3$					$\theta = 35,5^\circ \pm 3$				
E	D	θ	ϕ	d	E	D	θ	ϕ	d
Pt	Pt	19,5	150	0,480	Pt	Pt	35,3	90	0,277
		"	30	"			"	-30	"
		"	-90	"			"	-150	"

Bibliographie

- [1] Q. Fu, T. Wagner, Surface Science Reports **62**, 431 (2007).
- [2] Henrich, Victor E. (1996). The surface science of metal oxides (1st Paperback ed). Royaume-Uni : Cambridge.
- [3] J-M. Pan, U. Diebold, L. Zhang, T. E. Madey, Surface Science **295**, 411 (1993).
- [4] J.G. Chen, J.E. Crowell, J.T. Yates Jr, Surface Science **185**, 373 (1987).
- [5] S. Pennera, D. Wangb, D.S. Sub, G. Rupprechterb, R. Podlouckyc, R. Schloglb, K. Hayeka, Surface Science, **532**, 276 (2003).
- [6] A.K. Datye, D.S. Kalakkad, M.H. Yao, D.J. Smith, Journal of Catalysis **155**, 148 (1995).
- [7] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, Physical Review B **46**, 7157 (1992).
- [8] M. Salmerón, L. Brewer, G.A. Somorjai, Surface Science **112**, 207–228 (1981).
- [9] N. Seriani, W. Pompe, L. Colombi Ciacchi, Journal of Physical Chemistry B **110**, 14860-14869 (2006).
- [10] H. Forest, G. Ban, Electrochemical Society **116**, 474-478 (1969).
- [11] F. X. Zhang, M. Lang, J. W. Wang, U. Becker, and R. C. Ewing, Physical Review B **78**, 064114 (2008).
- [12] O. Muller, R. Roy, Less Common Metals **16**, 129-146 (1968).
- [13] S. Zhuo, K. Sohlberg, Physica B **381**, 12–19 (2006).
- [14] R. H. Busch, E. E. Galloni, J. Raskovan, A. E. Cairo, Anais da Academia Brasileira de Ciencias **185**, 24 (1952).
- [15] N. Seriani, Z. Jin, W. Pompe, L. Colombi Ciacchi, Physical Review B **76**, 155421 (2007).
- [16] E. E. Galloni, A. E. Roffo, Journal of Chemical Physics **9**, 875 (1941).
- [17] W. J. Moore, L. Pauling, American Chemical Society **63**, 1392 (1941).
- [18] K.B. Schwartz, C.T. Prewitt, Physics and Chemistry of Solids **45**, 1–21 (1984).
- [19] R. Wu and W. H. Weber, Journal of Physics : Condensed Matter **12**, 6725 (2000).
- [20] C. Soulard, X. Rocquefelte, S. Jobic, D. Dai, H. J. Koo, M. H. Whangbo, Solid State Chemistry **175**, 353–358 (2003).
- [21] J. Uddin, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria, Physical Review B **71**, 155112 (2005).
- [22] Y. L. Wang, H. J. Gao, H. M. Guo, H. W. Liu, I. G. Batyrev, W. E. McMahon, S. B. Zhang, Physical Review B **70**, 073312 (2004).
- [23] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi ,Vacuum Science and Technology A **3**, 1502 (1985).

- [24] Gang Niu, Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon, INL -Ecole Centrale de Lyon (2010).
- [25] Mario El Kazzi, Etude par photoémission (XPS et XPD) d'hétérostructure d'oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium, INL -Ecole Centrale de Lyon (2007).
- [26] K. Wandelt, C. R. Brundle, Surface Science **157**, 162 (1985).
- [27] P. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter, Nature **399**, 756 (1999).
- [28] J. A. Gupta, D. Landheer, G .I. Sproule, J. P. McCaffrey, M.J. Graham, K. C. Yang, Z. H. Lu, W.N. Lennard, Applied Surface Science **173**, 318 (2001).
- [29] J. Szadea, M. Neumann, I. Karla, B. Schneider, F. Fangmeyer, M. Matteucci, Solid State Communications **113**, 709 (2000).
- [30] W. J. Lademan, A. K. See, and L. E. Klebanoff, Physical Review B **54**, 17191 (1996).
- [31] G. van der Laan, E. Arenholz, E. Navas, A. Bauer, G. Kaindl, Physical Review B **53**, 5998 (1996).
- [32] L. K. Ono, B. Yuan, H. Heinrich, B. Roldan Cuenya, Physical Chemistry C **114**, 22119 (2010).
- [33] Scofield, J.H., Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326 (1973).
- [34] Data processing software for XPS.
- [35] NIST Standard Reference Data - National Institute of Standards and Technology.
- [36] C. Ellinger, A. Stierle, I. K. Robinson, A. Nefedov, H. Dosch, Journal of Physics : Condensed Matter **20**, 184013 (2008).

Étude du système Au sur Si(001)

Sommaire

1	Système Au/ Si : état de l'art	64
1.1	Diagramme de phase	64
1.2	Eutectique	64
1.3	Phases métastables	66
2	Préparation et caractérisation XPS de la structure Au/Si(001)	67
2.1	Préparation des échantillons	67
2.2	Analyse XPS	68
3	Recuit in situ de la structure Au/ Si (001)	70
3.1	Analyse structurale de la surface par RHEED	70
3.2	Recuit total jusqu'à la désorption de Au	72
3.3	Recuit partiel sans désorption de Au	74
3.4	Mise en évidence de la formation de l'alliage AuSi	78
3.5	Analyse morphologique par AFM après recuit	81
4	Conclusion	81
5	Annexe 1 : oxydation de Au	84
6	Annexe 2 : mesure et régulation de la température	85

Le système Au/Si est considéré comme un système modèle pour étudier les aspects, cinétique et thermodynamique, de l'interaction entre un film métallique et un semiconducteur. En effet, ce système, en raison de sa structure simple, a fait l'objet de nombreuses études et ceci depuis de nombreuses années.

Récemment, le système Au/Si a suscité un regain d'intérêt en recherche fondamentale, en particulier, en raison de ses applications dans le domaine de l'électronique. En effet, ce système, présente des plasmons de surface [1,2], dont l'intérêt est certain pour de futurs dispositifs optiques comme, par exemple, les capteurs nanométriques [3]. Par ailleurs, l'or est souvent utilisé comme catalyseur pour la croissance des nanofils (Si, Ge, III-V) par la technique VLS (Vapor – Liquid – Solid) [4,5]. Cette technique de croissance implique la formation d'un alliage entre l'or et un autre élément conduisant à la formation d'une phase liquide permettant de catalyser la croissance d'une phase solide (le nanofil) sous la phase liquide (le catalyseur).

Cependant, bien que les mécanismes élémentaires de croissance VLS soient connus, de nombreux phénomènes sont encore à élucider (formation du catalyseur, nature de la transition solide / liquide, phénomène de surfusion, effet de ségrégation dans l'alliage etc. . .). En effet, l'hétérostructure Au/Si est instable, instabilité qui conduit généralement à une

interdiffusion Au-Si et à la formation d'un alliage. Ce mécanisme résulte d'une minimisation des énergies de surface et d'interface, mais aussi dépend de la cohésion des matériaux impliqués (figure 3.1). Tous ces phénomènes peuvent engendrer des nanofils aux propriétés structurales et morphologiques différentes.

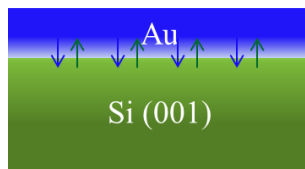


FIGURE 3.1 – Impact de la surface libre sur l'hétérostructure Au/Si(001).

Dans ce contexte, nous avons étudié par photoémission résolue en temps, les modifications des propriétés physico-chimiques induites par la température entre 25°C et 800°C, sur un film d'or mince évaporé sur un substrat de Si(001). Les mesures de photoémission ont été faites avec des rayons X mous fournis par le synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO. Cette ligne présente l'avantage d'être équipée d'un détecteur rapide qui permet de faire des études prenant en compte la variable temps dans la détermination de l'évolution chimique de la surface et de l'interface [6, 7]. L'attention s'est portée plus particulièrement sur les réactions d'interface entre l'or, le silicium et l'oxyde de silicium. Pour compléter cette étude, nous avons étudié par microscopie à force atomique (AFM), la morphologie de surface de l'hétérostructure et par diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED), sa cristallographie de surface.

Dans ce chapitre nous allons commencer par un rapide état de l'art de la recherche sur l'alliage AuSi. Puis, nous détaillerons les différents résultats expérimentaux obtenus au synchrotron SOLEIL sur l'hétérostructure Au/ Si (001) avant, durant et après un recuit.

1 Système Au/ Si : état de l'art

1.1 Diagramme de phase

Le diagramme binaire composition-température du système Au-Si tel que donné par Okamoto et Massalaski [8] est reproduit sur la figure 3.2. Le diagramme présente quatre domaines

- A haute température, la phase liquide de l'alliage AuSi.
- A basse température, la phase cubique faces centrées pour l'or, plus la phase diamant du silicium.
- A température intermédiaire, soit un équilibre entre la phase liquide de l'alliage AuSi et la phase cubique diamant du silicium s'il y a un excès de silicium, soit un équilibre entre la phase liquide d'alliage AuSi et la structure faces centrées de l'or s'il y a un excès d'or.

1.2 Eutectique

Le diagramme de phase Au-Si montre un point eutectique à la température $T_e = 363^\circ\text{C}$ pour 19% d'or. Cette température est nettement plus faible que la température de fusion de l'or (1064°C) et du silicium (1414°C). Ce point eutectique profond peut être associé à la grande stabilité de la phase liquide AuSi [9], qui présente une structure compacte avec un ordre icosaédrique à courte distance [10, 11] caractérisée par une distance entre premiers voisins plus courte que celle observée dans la phase solide de l'or ou du silicium [12].

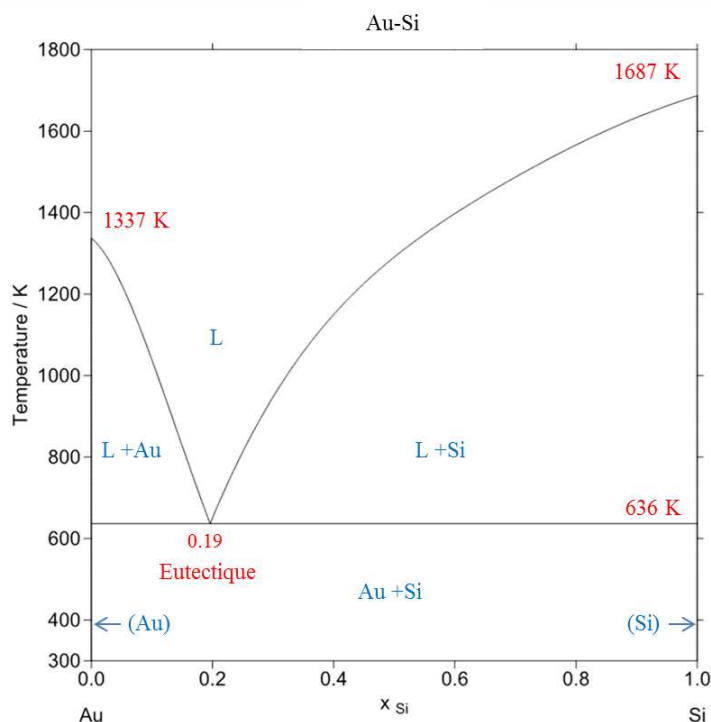


FIGURE 3.2 – Diagramme de phase pour Au-Si.

Récemment, des études ont montré la formation au voisinage de la surface du liquide, de couches atomiques avec une concentration en silicium plus importante [13]. Certains auteurs pensent que la structure enrichie en silicium est celle qui minimise le mieux l'énergie de surface car la tension superficielle du silicium est inférieure à celle de l'or [14,15]. En effet, un alliage amorphe AuSi riche en silicium présenterait un nombre de coordination atomique plus faible que celui d'un alliage amorphe AuSi riche en or. Ainsi, la composition chimique dans l'alliage eutectique aurait une évolution en concentration de silicium progressivement croissante du volume vers la surface.

D'autres recherches, aussi bien théoriques qu'expérimentales, s'intéressent davantage à la solidification et la cristallisation de la surface du liquide de l'alliage eutectique AuSi [13–15]. En effet, cette surface, enrichie en silicium, se présente comme composée d'une monocouche externe avec un ordre latéral 2D à longue distance, et de plusieurs couches atomiques (de l'ordre de 7-8) sous cette monocouche ayant une structure ordonnée dans la direction normale à la surface mais n'ayant qu'un ordre à courte distance similaire à celui d'un liquide dans les directions parallèles à la surface.

Ce phénomène de solidification de surface sur un liquide désordonné est très rare. En effet, au voisinage de la température de fusion, le nombre de coordination plus faible à la surface entraîne généralement une élévation d'entropie qui favorise un passage de l'ordre vers le désordre pour les couches atomiques de surface et non l'inverse. Toutefois, la composition chimique inhomogène entre la surface et le volume dans l'alliage eutectique AuSi et donc la présence de propriétés électroniques différentes peut expliquer l'existence de ce phénomène.

Shpyrko et coll. ont observé et analysé la structure de cette monocouche de surface [14,15]. Les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) ont révélé une maille 2D rectangulaire ($a = 0,738\text{nm}$, $b = 0,938\text{nm}$, $\gamma = 90^\circ$) dans la gamme de température $[T_e, T_e + 12^\circ\text{C}]$ avec une stœchiométrie Au_4Si_8 . De plus, les auteurs ont mis en évidence

une transition structurale de la surface à $T_e + 12^\circ\text{C}$ avec la coexistence de deux phases de maille 2D oblique dans la gamme de température $[T_e + 12^\circ\text{C}, T_e + 71^\circ\text{C}]$: la première phase est de stœchiométrie Au_4Si_2 . ($a = 0,541\text{nm}$, $b = 0,425\text{nm}$, $\gamma = 95,5^\circ$) et la seconde phase de stœchiométrie AuSi_2 ($a = 0,366\text{nm}$, $b = 0,294\text{nm}$, $\gamma = 91,1^\circ$).

Le diagramme de phase montre que le refroidissement en dessous du point eutectique engendre une séparation de phase de l'alliage eutectique en deux phases solides d'or et de silicium. Toutefois, il est possible d'obtenir des alliages métastables à basse température. L'alliage AuSi amorphe est le premier verre métallique obtenu en le trempant rapidement à la composition eutectique [16]. Dans le paragraphe suivant, nous allons énumérer les différentes phases métastables rapportées dans la littérature.

1.3 Phases métastables

1.3.1 Les phases amorphes

De nombreuses recherches (voir [8] et références incluses) ont porté sur les phases AuSi métastables. Elles ont montré qu'il était possible d'obtenir un alliage amorphe sur une large gamme de composition par différents moyens : refroidissement rapide de l'alliage liquide AuSi, irradiation à partir d'un faisceau laser d'impulsions très courtes et de forte puissance, ou dépôt par pulvérisation.

1.3.2 Les phases cristallines

La formation des phases cristallines métastables repose principalement sur des mécanismes de diffusion. Elles peuvent être obtenues par recuit d'alliages amorphes à des températures supérieures à la température de transition amorphe-cristallin, ou par refroidissement à une allure modérée d'alliages liquides AuSi [8, 17–29]. La structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille ($a = 0,552\text{nm}$) est la structure la plus répandue avec la stœchiométrie Au_4Si . L'article de Chromik [17] distingue deux types de mécanismes de formation des alliages cristallins selon la température et l'épaisseur du film mince d'or :

- La diffusion des joints de grain à basse température (370°C). Ce phénomène est d'autant plus important que l'épaisseur de film mince d'or est petite. La diffusion s'accompagne de la formation de la structure γ - brass (prototype Cu_5Zn_8 , cubique, 143m , 43m) avec un paramètre de maille ($a = 0,96\text{nm}$) et induit une croissance bidimensionnelle (2D) de l'alliage AuSi.
- La diffusion du métal dans le silicium ou inversement, de l'or dans le silicium. Ce phénomène est à l'origine de la formation de l'alliage métastable AuSi à des températures supérieures à 450°C . La diffusion s'accompagne de la formation de la structure γ - brass avec un paramètre de maille ($a = 1,95\text{nm}$).

Le recuit à des températures proches de l'eutectique (360°C) entraîne la disparition de la phase métastable.

1.3.3 Surfusion

Nous avons évoqué un phénomène rare : la formation de couches atomiques ordonnées à la surface d'un liquide désordonné pour des températures au dessus du point de fusion. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le phénomène inverse appelé "surfusion" : la conservation de la phase liquide désordonnée dans un état métastable en dessous du point de fusion. Ce phénomène, bien qu'il fut découvert en 1724 par Fahrenheit [30], suscite aujourd'hui encore la curiosité des chercheurs [31, 32]. L'existence d'une barrière énergétique de nucléation qui sépare la phase liquide de la phase solide dans l'alliage AuSi est considérée par Frank (1952) comme à l'origine de la formation de l'ordre icosaédrique local observé

dans le liquide. Cet effet serait incompatible avec la formation d'une structure périodique (cristallisation) mais serait compensé par la formation d'une surface et d'une interface ordonnée. Des études récentes aussi bien théoriques qu'expérimentales [9,33–36] ont montré l'influence de la reconstruction de surface du substrat Si sur la température de surfusion. La surface du cristal de silicium peut affecter de manière significative l'alliage liquide en contact avec elle et ainsi contrôler sa stabilité. Ainsi, les interfaces solide-liquide qui favorisent un ordre local pentagonal constituent un obstacle à la cristallisation et pourraient conduire au phénomène de surfusion.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à l'étude physico-chimique de l'interface dans l'hétérostructure Au/Si durant un recuit. Le substrat de silicium constitue ici un réservoir inépuisable en silicium pour alimenter un alliage AuSi.

2 Préparation et caractérisation XPS de la structure Au/Si(001)

2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

- (a) Le substrat de silicium Si(001) est traité chimiquement par une solution BOE (Buffered Oxide Etch $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$) afin d'éliminer la couche d'oxyde natif SiO_2 de surface. Des mesures XPS antérieurs ont montré que la silice se trouve en quantité assez faible ($< 0,5\text{nm}$) à la surface de substrat de silicium.
- (b) Après dissolution de la couche d'oxyde native par voie chimique, le substrat est introduit rapidement dans le réacteur (pression inférieure à 10^{-6}torr). Le dépôt d'un film métallique ultra-mince d'or est obtenu par PVD (Physical Vapor Deposition) sur substrat de Si(001), à température ambiante.

La caractérisation morphologique de la surface est faite par AFM. La figure 3.3 montre la morphologie de surface du silicium ($0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$) après dépôt d'un film métallique d'or d'une épaisseur équivalente de 1nm (mesurée à l'aide d'une balance à quartz). Cette figure montre une forte densité d'îlots d'or répartis d'une façon homogène sur la surface, de diamètre moyen 10nm avec un début de coalescence de ces îlots. Ces résultats ne permettent pas de déterminer la présence d'une couche de mouillage.

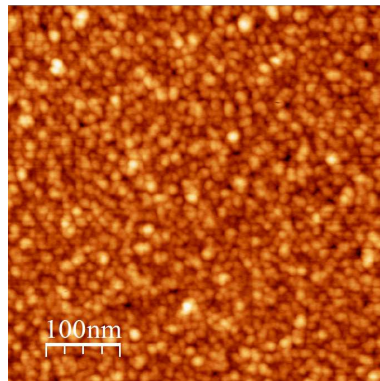


FIGURE 3.3 – Image AFM : morphologie de la surface de l'hétérostructure Au/ Si(001) avant le recuit.

Les échantillons ainsi préparés à l'Institut des nanotechnologies de Lyon (INL) sont transférés à l'air avant d'être introduits dans la chambre d'analyse de la ligne TEMPO.

La caractérisation de l'échantillon par photoémission a été réalisée au Synchrotron Soleil sur la ligne TEMPO. Cette ligne est équipée de deux onduleurs (HU44, HU80) permettant de balayer deux plages d'énergie dans la gamme des X mous : basse énergie [40eV- 540eV] et haute énergie [330eV- 1500eV]. La ligne permet différentes polarisations : "linéaire verticale" ou "linéaire horizontale", "circulaire droite" ou "circulaire gauche". Dans cette étude, nous avons utilisé une polarisation "linéaire horizontale" (dans le plan de l'anneau, mais perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Le monochromateur permet une résolution $E/\Delta E$ meilleure que 10^4 .

Le recuit de l'hétérostructure Au/ Si(001) a été réalisé dans la chambre d'analyse (voir Annexe 2) par une mise en contact de l'échantillon avec une contre plaque de silicium qui présente une conductivité électrique moyenne de 500Ω . La montée en température est obtenue par le passage d'un courant dans cette contre-plaque. Un programme informatique réalisé par Claude Botella (INL) sous LabVIEW, permet une régulation de la température via le contrôle du courant appliqué. La mesure de la température est faite par un pyromètre infrarouge [250°C à 800°C] réglé à l'émissivité $\varepsilon=0,6$. Les variations du courant, de la tension, et de la température sont enregistrées en fonction du temps. Les mesures de photoémission sont faites par un analyseur d'électrons SCIENTA 2002 et corrélées en fonction du temps aux mesures de température données par le pyromètre. Deux modes de mesures de photoémission résolue en temps peuvent être réalisés sur la ligne TEMPO. Le mode «FIXED» utilisé pour faire des expériences rapides à l'échelle de la nanoseconde (ns) par une capture directe de spectres. Son utilisation première est la mesure de temps de vie des porteurs de charge sous une sollicitation extérieure. Contrairement au deuxième mode «SWEPT», basé sur un balayage rapide à l'échelle de la milliseconde rendu possible par le flux de photons important. L'utilisation de mode «FIXED» conduit à une faible résolution énergétique des spectres mal adaptée à certaines études qui font intervenir des environnements chimiques différents. Dans ce chapitre, les mesures de photoémission résolue en temps ont été obtenues en mode SWEPT.

2.2 Analyse XPS

Les spectres sont obtenus avec une détection parallèle à la normale de la surface de l'échantillon en balayant une fenêtre en énergie cinétique [100eV, 700eV] pour deux énergies des photons (voir figure 3.4). La transition Auger OKLL est facilement repérable dans les spectres car elle ne dépend pas de l'énergie des photons incidents. Outre les niveaux de cœur du silicium (Si2s et Si2p), de l'or (Au4f), ces spectres montrent d'autres contributions : oxygène (O1s, O2s) et carbone (C1s) dues au passage à l'air de l'échantillon.

Les spectres de photoémission XPS des niveaux de cœur Au4f et Si2p présentés sur la figure 3.5 ont été obtenus en balayant une fenêtre en énergie de liaison [75eV, 115eV], en incidence normale pour deux énergies des photons, 550eV et 387eV. Cette fenêtre présente l'intérêt de contenir un niveau de cœur du substrat (Si2p) et un niveau de cœur du film métallique (Au4f). Ces deux niveaux de cœur ont de plus des sections efficaces importantes. Le choix de cette fenêtre va faciliter la normalisation et le suivi de la variation relative de leur intensité et de leur position.

Le niveau de cœur Au4f présente un multiplet spin-orbite $Au4f_{7/2,5/2}$ dont l'écart en énergie est de $3,7 \pm 0,1\text{eV}$. Cette composante $Au4f_{7/2}$ située à $84,0 \pm 0,1\text{eV}$ a été prise comme référence dans l'alignement montré dans la figure 3.5. Le niveau de cœur Si2p montre clairement deux contributions correspondant au silicium du substrat et à l'oxyde natif SiO_2 . Ces deux contributions sont des multiplets de spin-orbite $Si2p_{3/2,1/2}$ dont l'écart en énergie est de $0,6\text{eV}$. La composante $Si2p_{3/2}$ du silicium du substrat est située à $99,0 \pm 0,1\text{eV}$ et séparée de $4,5 \pm 0,1\text{eV}$ de celle de l'oxyde natif.

L'échantillon présente une couche de SiO_2 , ce qui montre que l'Au n'est pas une couche

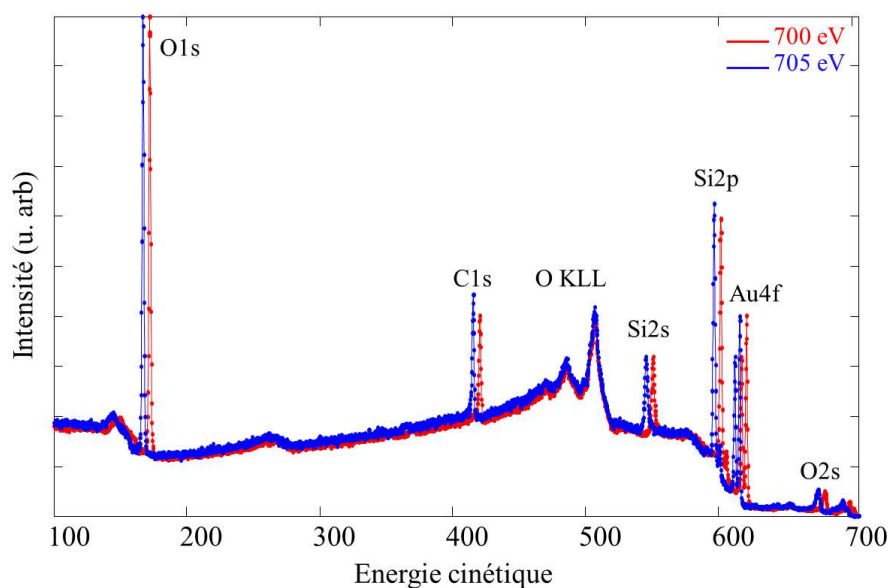


FIGURE 3.4 – Spectres XPS de survol de la structure Au/ Si(001), réalisés pour deux énergies des photons (700eV, 705eV).

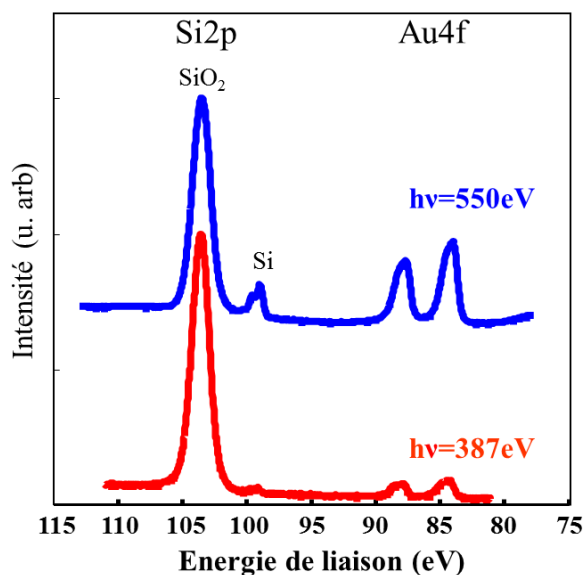


FIGURE 3.5 – Spectres XPS des niveaux de cœur Au4f et Si2p de l'hétérostructure Au/ Si(001).

de passivation vis-à-vis de l'oxydation du substrat de Si. Ce constat indique soit qu'il n'y a pas de couche de mouillage épaisse d'Au entre les îlots, soit que la silice s'est formée sur les îlots. Afin d'obtenir plus d'informations sur le profil de l'hétérostructure, un spectre a été réalisé pour deux énergies des photons différentes (voir figure 3.5). On constate que la composante de l'oxyde de silicium augmente tandis que la composante de l'or et celle du silicium diminuent lorsque l'énergie des photons passe de 550eV à 387eV. Ces résultats montrent qu'un oxyde de silicium s'est formé à la surface de l'hétérostructure Au/ Si. En effet, une diminution de l'énergie des photons s'accompagne d'une diminution de la

profondeur d'analyse.

La formation de cet oxyde est le résultat de la période d'exposition de l'hétérostructure Au/Si à l'air ambiant entre sa fabrication à l'INL et son analyse sur la ligne TEMPO. La question est donc de savoir pourquoi cet oxyde recouvre l'Au. Des études ont déjà décrit ce phénomène et proposé divers modèles pour expliquer le phénomène :

- (a) Cet effet serait une conséquence de la minimisation de l'énergie de surface. Il se produit parce que le métal déposé (Au) a une énergie de surface plus importante ($1,5 \text{ J/m}^2$) que l'oxyde SiO_2 ($0,2 \text{ J/m}^2$) [37].
- (b) La diffusion du film mince métallique d'Au dans le substrat : le processus associe des mécanismes de dissociation, de substitution, et de transfert de masse. Le silicium à la surface est alors susceptible de réagir avec l'air ambiant [39–43]. Ce modèle n'exclut pas la possibilité d'une diffusion directe du silicium vers la surface à travers le film mince métallique. En effet, plusieurs travaux montrent que l'or est très réactif sur une surface de silicium même à température ambiante [44–46]. Les faibles quantités d'or déposées sont réparties sur le substrat de silicium et forment des alliages à l'interface avec des compositions variables en raison de la rupture des liaisons entre les atomes de silicium du substrat par la couche métallique [47, 48]. D'autres travaux montrent que le siliciure se forme à l'interface, aux premiers stades du dépôt. Pour une épaisseur de dépôt importante, une couche de siliciure stable se forme à la surface de la couche métallique [49, 50]. Des études sur le système Au/ Si (111) par photoémission utilisant le synchrotron comme source des photons [51] montrent qu'il y a deux composantes dans le niveau de cœur Au4f qui correspondent à :
 - un siliciure Au_3Si_2 de surface à $84,60 \pm 0,05 \text{ eV}$, et
 - une couche métallique mince qui contient des atomes de silicium ayant diffusés par les joints de grain à $84,05 \pm 0,05 \text{ eV}$.
 et trois composantes dans Si2p qui correspondent :
 - au silicium dans l'or à $99,05 \pm 0,04 \text{ eV}$,
 - au silicium du substrat orienté (111) de type p à $99,30 \pm 0,04 \text{ eV}$, et
 - au siliciure Au_3Si_2 de surface à $99,75 \pm 0,05 \text{ eV}$.

D'après nos mesures nous obtenons un écart de $\Delta E = 15,0 \text{ eV}$ entre la composante de silicium Si2p et la composante Au4f lorsque l'échantillon est toujours recouvert par une couche d'oxyde SiO_2 . Ce système oxyde/ métal/ semi-conducteur est complexe en raison de l'effet de charge. Par conséquent, nous ne comparons pas ces énergies avec celles données par la littérature sur le système Au/ Si(111) [51].

Afin de comprendre l'origine de la silice SiO_2 , nous avons fait une étude de la stabilité de cet oxyde de silicium en fonction de la température en réalisant des images RHEED et une série de spectres de photoémission pendant un recuit in-situ de la structure Au/ Si (001).

3 Recuit in situ de la structure Au/ Si (001)

3.1 Analyse structurale de la surface par RHEED

La figure 3.6 montre les clichés RHEED d'un échantillon correspondant à un dépôt d'Au de 1nm d'épaisseur équivalente sur Si(001) et ayant subi un passage à l'air ambiant pendant plusieurs jours avant introduction dans l'ultravide. L'échantillon est donc comparable à celui étudié par photoémission sur la ligne TEMPO avant recuit. Cependant, il faut remarquer que la méthode de chauffage ainsi que la mesure de température ne sont pas rigoureusement identiques à celles réalisées sur la ligne TEMPO.

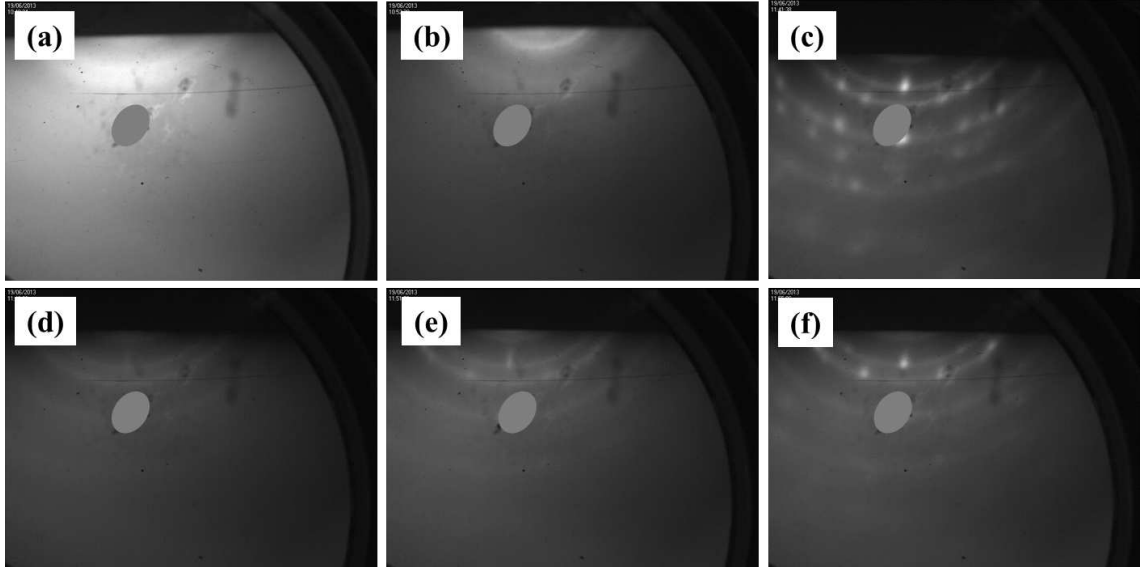


FIGURE 3.6 – Clichés RHEED de la surface de l'hétérostructure Au/ Si(001) en fonction de la température : (a) avant le recuit, (b) pendant le recuit à 700°C , (c) après refroidissement à température ambiante, (d) pendant un deuxième recuit à 300°C , (e) après un deuxième refroidissement à 285°C , (f) après un deuxième refroidissement à 265°C .

Le cliché de diffraction (a) de la figure 3.6 montre, le diagramme RHEED à température ambiante. On observe que le fond est clair par rapport aux autres échantillons ce qui est en accord avec la présence d'un film amorphe en surface de l'échantillon. Ce film amorphe est probablement de la silice recouvrant d'une part le substrat de Si(001) et d'autre part, les particules d'or observées par AFM. L'échantillon a ensuite été recuit avec une rampe en température de l'ordre de $50^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Des clichés RHEED ont été enregistrés durant le recuit. Le cliché (b) de la figure 3.6 montre le diagramme mesuré à 700°C . Sur ce diagramme, on observe que le fond amorphe est moins intense qu'à température ambiante. Le substrat n'est toujours pas visible.

A plus haute température, on ne remarque aucun changement du diagramme RHEED. Des mesures ont été effectuées durant la redescente en température (même rampe de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Le cliché (c) de la figure 3.6 montre le diagramme RHEED à température ambiante après refroidissement. Sur ce cliché on remarque la présence de taches de diffraction bien définies et d'anneaux continus passant par ces taches. Ce diagramme indique la présence de particules épitaxiées mais aussi d'autres particules du même matériau à l'état polycristallin. Un deuxième recuit est ensuite réalisé. Le cliché (d) de la figure 3.6 montre le diagramme RHEED obtenu à 300°C , à l'instant où on perd le signal de diffraction donc l'ordre cristallin à la surface. Le cliché (e) de la figure 3.6 montre le diagramme RHEED à 285°C pendant le refroidissement, à l'instant où l'ordre à la surface apparaît. En dessous de cette température, on retrouve un signal de diffraction de la couche d'or épitaxiée sur silicium. Le cliché (f) de la figure 3.6 montre le diagramme RHEED à température 265°C .

Ces observations montrent que le phénomène de liquéfaction de la couche mince pendant le recuit s'accompagne d'une perte de signal de diffraction. Elles montrent aussi que pendant le refroidissement, la couche mince conserve un peu plus longtemps son état liquide ($\Delta T = 15^{\circ}\text{C}$) avant de transiter vers l'état solide. Cet effet est désigné dans la littérature comme étant « la surfusion ».

3.2 Recuit total jusqu'à la désorption de Au

Un recuit de l'hétérostructure Au/ Si(001) [Echantillon 01] a été effectué avec une rampe de 15°C/min depuis la température ambiante (25°C) jusqu'à une température de 830°C. Les spectres de photoémission des niveaux de cœur Au4f et Si2p pour une énergie des photons de 700eV ont été enregistrés durant ce recuit. La figure 3.7 montre les cartographies d'intensité des niveaux de cœur Au4f-Si2p [590eV, 620eV], O1s [163eV, 170eV], et C1s [412eV, 418eV] durant le recuit sur la plage [25°C, 700°C]. Les énergies cinétiques dans ces cartographies ont été recalées par rapport à la composante Au4f_{7/2} pour les basses températures, puis par rapport à la composante Si2p_{3/2} pour les hautes températures, les températures intermédiaires permettent un recouvrement sans ambiguïté. Nous avons aussi tracé dans la figure 3.8 les profils d'intensité des différentes composantes Si2p (Si), Si2p (SiO₂), Au4f, O1s, et C1s normalisés, en fonction de la température (figure 3.8 a) ainsi que les rapports Si2p (SiO₂)/Si2p (Si), O1s/Si2p (Si) et C1s/Si2p (Si) (figure 3.8. Ces rapports permettent de s'affranchir des problèmes de décroissance du faisceau de photons pendant la mesure de photoémission.

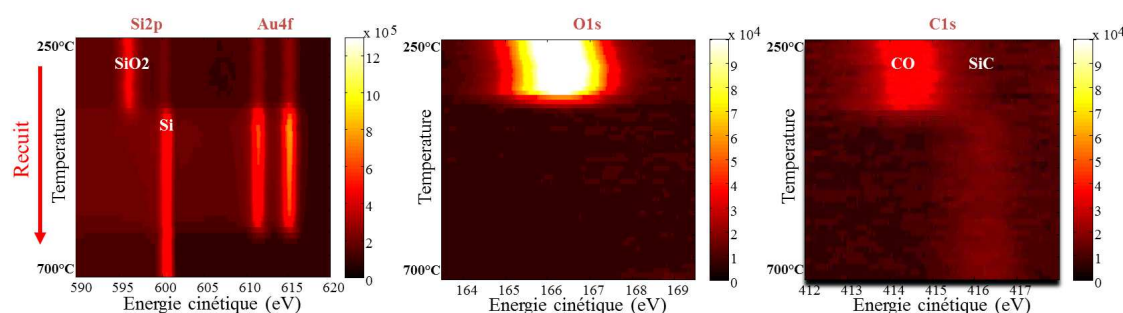


FIGURE 3.7 – Cartographies de température réalisées pour une énergie des photons de 700eV : évolution des niveaux de cœur Si2p-Au4f, O1s, et C1s, en fonction de la température de recuit.

La première cartographie réalisée pour les niveaux de cœur Au4f-Si2p (voir figure 3.7.a), montre clairement que lorsque la température augmente, les intensités de Au4f et de la composante Si dans Si2p augmentent et que simultanément celle de SiO₂ dans Si2p diminue. La désorption de l'oxyde SiO₂ se produit à une température inhabituellement basse (600°C). Pour un substrat Si(001), cette désorption se produit normalement à une température d'environ 900°C [52]. Ceci laisse supposer que l'or joue un rôle de catalyseur dans la désorption de cet oxyde. Sur cette même figure, on constate aussi une diminution considérable de l'intensité de la composante Au4f, pour les températures proches de 680°C. Cette diminution peut être attribuée soit à une désorption du film métallique, soit à une diffusion dans le substrat de silicium. Par ailleurs, comme on peut le constater sur la cartographie de O1s, la composante oxygène disparaît pour la même température que la composante SiO₂ de Si2p (SiO₂). La troisième cartographie C1s montre que la désorption des oxydes de carbone (CO) chimisorbés sur l'oxyde de silicium intervient au même moment que la désorption de l'oxyde, mais une autre composante de carbone stable à haute température apparaît. Elle est attribuée au carbure de silicium SiC.

Les figures 3.8. (a) et (b) montrent, respectivement les profils d'intensité normalisés des composantes Au4f, Si2p (Si), et Si2p (SiO₂) et les rapports d'intensité des composantes Au4f/ Si2p (Si), et Si2p (SiO₂) / Si2p (Si). On peut distinguer trois grands domaines

- Dans le domaine (A) : pas ou peu de désorption

- I : dans la gamme de température [250°C, 480°C] les intensités des composantes

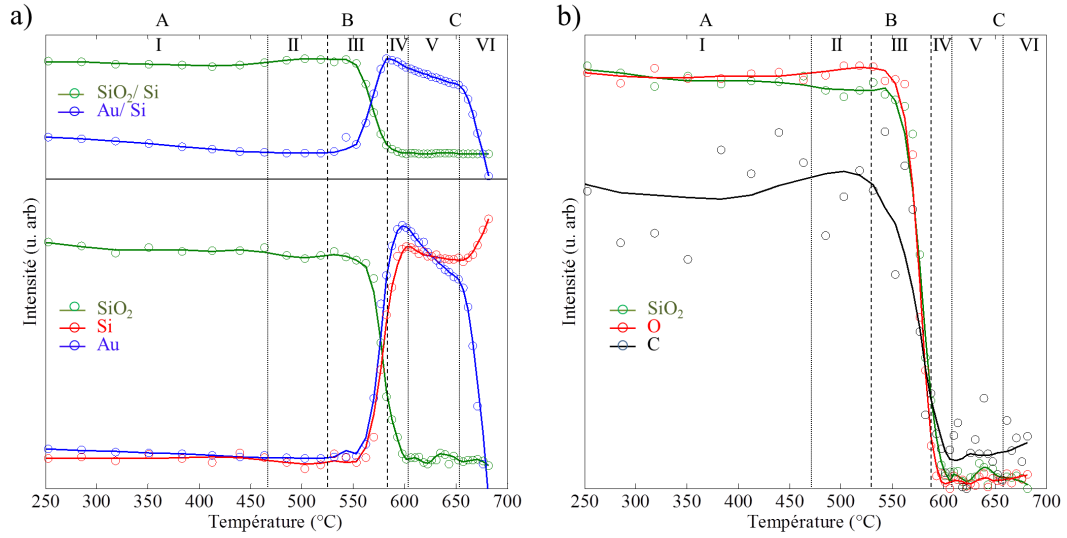


FIGURE 3.8 – Profils d'intensité en fonction de la température : (a) intensité relative $\text{Si2p}(\text{SiO}_2)/\text{Si2p}(\text{Si})$, et $\text{Au4f}/\text{Si2p}(\text{Si})$, et intensité $\text{Si2p}(\text{SiO}_2)$, $\text{Si2p}(\text{Si})$, et Au4f . (b) intensité $\text{Si2p}(\text{SiO}_2)$, O1s , et C1s

$\text{Si2p}(\text{SiO}_2)$ et Au4f diminuent, alors que l'intensité de la composante $\text{Si2p}(\text{Si})$ croît. Il en résulte que le rapport SiO_2/Si et surtout le rapport Au/Si diminuent. Ces observations pourraient être associées à un phénomène de démouillage qui éventuellement serait suivi par l'évaporation des silicates $\text{Si}_x\text{Au}_y\text{O}_z$ à l'interface.

II : dans la gamme de température $[480^\circ\text{C}, 535^\circ\text{C}]$, les profils d'intensité et donc les rapports sont sensiblement constants.

– Dans le domaine (B) : désorption de SiO_2

III et IV : dans la gamme de température $[535^\circ\text{C}, 605^\circ\text{C}]$, on constate une diminution importante de la composante $\text{Si2p}(\text{SiO}_2)$ et une augmentation correspondante des composantes Au4f et $\text{Si2p}(\text{Si})$, effets qui correspondent à la désorption de l'oxyde SiO_2 de surface. Les profils d'intensité du carbone $\text{C1s}(\text{CO})$ et de l'oxygène $\text{O1s}(\text{SiO}_2)$ suivent le profil de désorption du SiO_2 , comme le montre la figure 3.8. (b).

Toutefois, les composantes $\text{Si2p}(\text{Si})$ et Au4f présentent des augmentations d'intensité en fonction de la température légèrement décalées. Le profil de $\text{Si2p}(\text{SiO}_2)$ est parfaitement symétrique à celui de $\text{Si2p}(\text{Si})$ et décalé de la même façon que ce dernier par rapport au profil de Au4f . Cet effet pourrait être l'indice d'un début de diffusion de l'or dans la couche d'oxyde SiO_2 , qui jouerait un rôle catalytique dans la dissociation des liaisons Si-O et ainsi faciliterait la désorption du SiO_2 .

– Dans le domaine (C) : désorption de Au

V : dans la gamme de température $[605^\circ\text{C}, 650^\circ\text{C}]$, l'intensité de la composante Au4f diminue régulièrement alors que la composante $\text{Si2p}(\text{Si})$ diminue légèrement. S'il s'agissait d'une désorption de l'or comparable à celle précédemment décrite pour le SiO_2 ou même d'un simple démouillage de la couche d'or, la composante $\text{Si2p}(\text{Si})$ augmenterait. Or, pour que le rapport $\text{Au4f}/\text{Si2p}(\text{Si})$ diminue alors que la composante $\text{Si2p}(\text{Si})$ est décroissante, on peut supposer que l'or diffuse dans le substrat de silicium. L'or serait alors plus en profondeur et donc l'intensité de la composante Au4f décroîtrait. On peut aussi supposer que, en absence de SiO_2 , la

diffusion de l'or puisse se produire à une température plus basse. Il conviendrait alors de prouver que le SiO_2 constitue une barrière à franchir pour l'or avant de réagir et diffuser dans le substrat de silicium.

VI : dans la gamme de température $[650^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}]$, il y a une accélération importante de la décroissance de la composante Au4f, alors que la composante Si2p(Si) suit cette fois-ci un parcours inverse. Cette observation suggère un phénomène de désorption de l'or à basse température, mais comme évoqué précédemment, n'exclut pas sa diffusion plus profondément dans le matériau au-delà des limites de détection en profondeur de la photoémission.

VII : au-delà de 700°C , seules les composantes Si2p(Si) et C1s(SiC) subsistent.

3.3 Recuit partiel sans désorption de Au

Pour explorer plus complètement la zone de température $[480^\circ\text{C}- 605^\circ\text{C}]$ qui correspond à la désorption de SiO_2 , nous avons refait la même expérience que précédemment mais avec un protocole de température différent, soit un recuit suivi d'un refroidissement de l'hétérostructure Au/ Si(001) [Echantillon 02] avec une vitesse de recuit plus faible ($7^\circ\text{C}/\text{min}$) et sur une gamme de température plus courte $[25^\circ\text{C}- 610^\circ\text{C}]$. Les cartographies de températures Au4f-Si2p, O1s, et C1s sont rapportées dans la figure 3.9. Les profils d'intensité et les rapports d'intensité correspondants sont rapportés dans la figure 3.11.

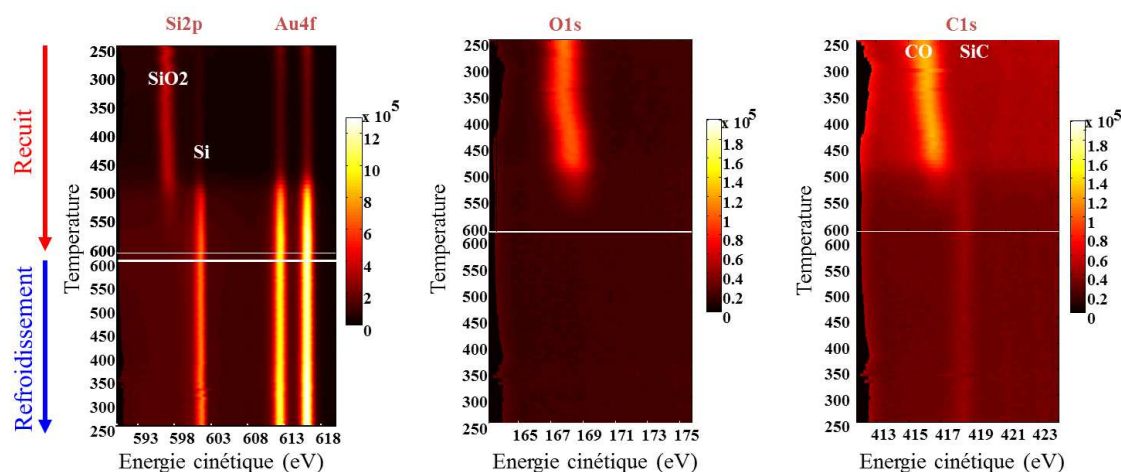


FIGURE 3.9 – Cartographies de température réalisées pour une énergie des photons de 700eV : évolution des niveaux de cœur Si2p- Au4f, O1s, et C1s, en fonction de la température de recuit.

Les cartographies 3.9 sont très semblables aux précédentes et ne semblent donc pas avoir été considérablement modifiées par le changement de vitesse de recuit. En effet, elles montrent que la désorption de l'oxyde a lieu au voisinage de la température 600°C avec diminution simultanée de l'intensité des composantes Si2p(SiO_2), O1s et C1s(CO). La composante SiC dans le niveau de cœur C1s est aussi présente.

En réalisant un zoom dans la zone de température comprise entre 550°C et 600°C rapporté dans la figure 3.10, on remarque dans le niveau de cœur Si2p l'apparition des sous oxydes de silicium, peu visibles car l'énergie des photons utilisée ne permet pas d'être très sensible aux premières couches atomiques de surface. Ces sous oxydes sont issus du processus de désorption de l'oxyde de silicium SiO_2 formé directement à la surface du silicium. La désorption de ses sous oxydes de silicium laisse rapidement place à la formation

d'une nouvelle composante Si2p située à environ 2eV de la composante Si2p (Si) identifiée comme étant caractéristique de la composante Si2p(SiC). Cette dernière est en parfaite cohérence avec la composante C1s(SiC) à cette température. Le carbure de silicium (SiC) est plus visible dans le niveau de cœur C1s que dans le niveau de cœur Si2p car le silicium du substrat présente une composante dans le spectre Si2p très intense qui masque celle du carbure de silicium Si2p(SiC). En résumé, la désorption de l'oxyde SiO_2 de surface entraîne au départ l'apparition des sous oxydes de silicium avant de laisser la place à SiC car les nombreuses liaisons pendantes à la surface de silicium permettent au silicium de se lier aux contaminations carbonées de surface.

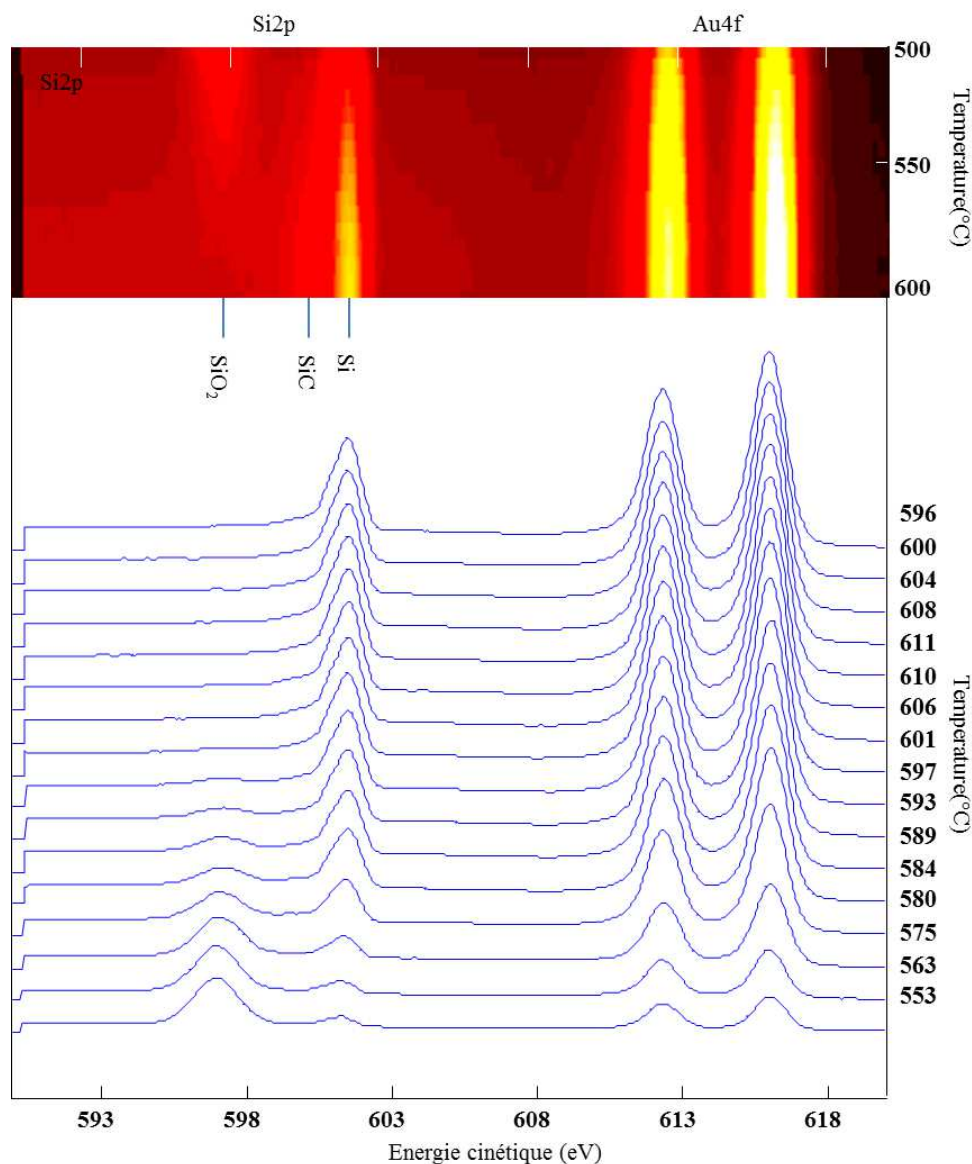


FIGURE 3.10 – Evolution des niveaux de cœur Si2p- Au4f en fonction de la température de recuit dans la zone de température comprise entre 550°C et 600°C. Les spectres sont réalisés pour une énergie des photons de 700eV.

Durant le refroidissement (figure 3.9), on ne remarque pas de changement excepté au voisinage d'une température de 350°C où il y a un déplacement chimique du niveau de cœur Si2p, Au4f étant la référence des énergies.

Les profils d'intensité sont rapportés dans la figure 3.11. Les différences de comportement cinétique des éléments de surface peuvent être mises en évidence plus clairement en ajustant les profils expérimentaux par des courbes théoriques données par une expression analytique en utilisant une combinaison de deux fonctions erreur (figure 3.11). L'utilisation de la fonction erreur est destinée à la résolution des problématiques liées à la diffusion. En effet, la diffusion de la chaleur latente issue d'une différence de potentiel chimique à l'interface pendant le recuit est à l'origine de la désorption. Ces phénomènes sont compliqués à comprendre en raison du couplage de plusieurs paramètres dont la diffusion de chaleur latente liée étroitement à la diffusion de concentration qui est sujette de plusieurs travaux de modélisation théorique. Nous reportons dans le tableau 3.1 les paramètres (I_o , $\alpha(^{\circ}\text{C})$, et $T_0(^{\circ}\text{C})$) issus de l'ajustement des courbes expérimentales par deux fonctions erf.

$$\text{erf}(I) = I_o \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^I e^{-(t-T_0)^2/\alpha^2} dt$$

Expérimentalement, I_o représente l'intensité relative des photoélectrons associée à la transition, T_o représente la température de transition et $1/\alpha$ représente la vitesse moyenne de la transition. Ces deux fonctions erf correspondent alors à deux mécanismes de désorption de l'oxyde SiO_2 avec deux vitesses de désorption, l'une rapide qui correspond à la première transition, l'autre plus lente qui correspond à la deuxième transition.

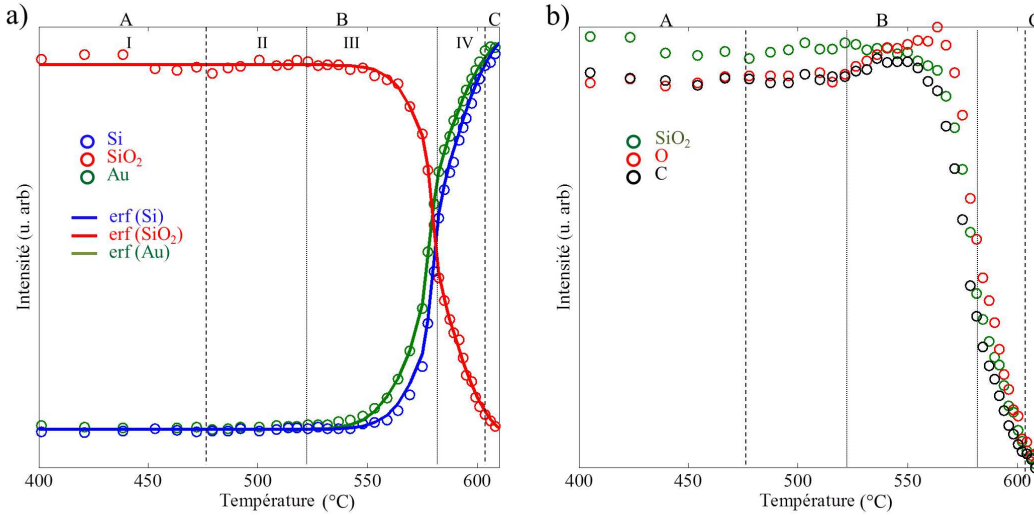


FIGURE 3.11 – Profils d'intensité en fonction de la température : (a) intensité Si2p(SiO_2), Si2p(Si), et Au4f. Les lignes continues représentent l'ajustement réalisé avec des fonctions erreurs, (b) intensité Si2p(SiO_2), O1s, et C1s.

Comme précédemment, la diminution d'intensité de Si2p(SiO_2) et de Au4f dans la région (I) pourrait tirer son origine d'une réorganisation de la surface (démouillage et évaporation des silicates $\text{Si}_x\text{Au}_y\text{O}_z$) en raison de la mise sous vide et de l'élévation de température. Nous relevons aussi :

- Dans le domaine (B), une augmentation d'intensité plus précoce de la composante Au4f que celle de la composante Si2p(Si) : Cette précocité pourrait être attribuée à la diffusion de la couche métallique Au dans l'oxyde SiO_2 qui l'entoure. Cette diffusion pourrait permettre par la suite à l'or de jouer son rôle de catalyseur dans la désorption du SiO_2 .
- Dans le domaine (B), deux profils de désorption (rapide et lent) : ils peuvent être

TABLE 3.1 – Paramètres de la désorption de l'oxyde SiO_2 : $\alpha(^{\circ}\text{C})$ et $T_0(^{\circ}\text{C})$.

	I_o	$\alpha(^{\circ}\text{C})$	$T_0(^{\circ}\text{C})$
Au4f	0,26	3,9	578
	0,79	24,9	581
Si2p (Si)	0,28	3,5	580
	0,78	23,1	586
Si2p (SiO_2)	0,25	3,0	580
	0,73	21,2	585

associés à deux types d'oxyde, celui qui s'est formé à la surface de l'or et celui qui s'est formé directement à la surface de silicium. La désorption de ce dernier s'accompagne de la formation des liaisons pendantes et favorise la formation de carbure de silicium à la surface (SiC). Le ralentissement de la cinétique de désorption tirerait donc son origine d'un changement chimique à la surface.

Nous avons sélectionné des spectres XPS des niveaux de cœur Si2p et Au4f typiques des domaines pendant le recuit (figure 3.12) et pendant le refroidissement (figure 3.13).

Lorsque l'on procède au recuit (figure 3.12), on constate :

- Une diminution du fond des niveaux de cœur Au4f et Si2p(Si) observée lorsque la température augmente. Cette diminution est normale car elle est due à la désorption de la couche d'oxyde. Les photoélectrons secondaires sont moins nombreux car les photoélectrons primaires ont moins de matière à traverser.
- Un déplacement chimique des composantes Au4f et Si2p (SiO_2) qui varie avec l'épaisseur de l'oxyde en raison d'un transfert électronique entre la couche métallique et la couche d'oxyde.
- La présence d'une autre composante dans le niveau de cœur Si2p en plus de Si2p(SiO_2) et Si2p(Si) située à 2,0eV de la position de la composante Si2p(Si) et attribuée à la formation de carbure de silicium à la surface.

Lorsque l'on procède au refroidissement (figure 3.13), on constate :

- Aucun changement pour la nouvelle composante Si2p(SiC).
- Un déplacement chimique de la composante Au4f de l'ordre de 0,3eV pour une température comprise entre 350°C et 400°C, que nous avons attribué à la transition de phase liquide-solide comme nous le verrons dans la suite de cette étude.

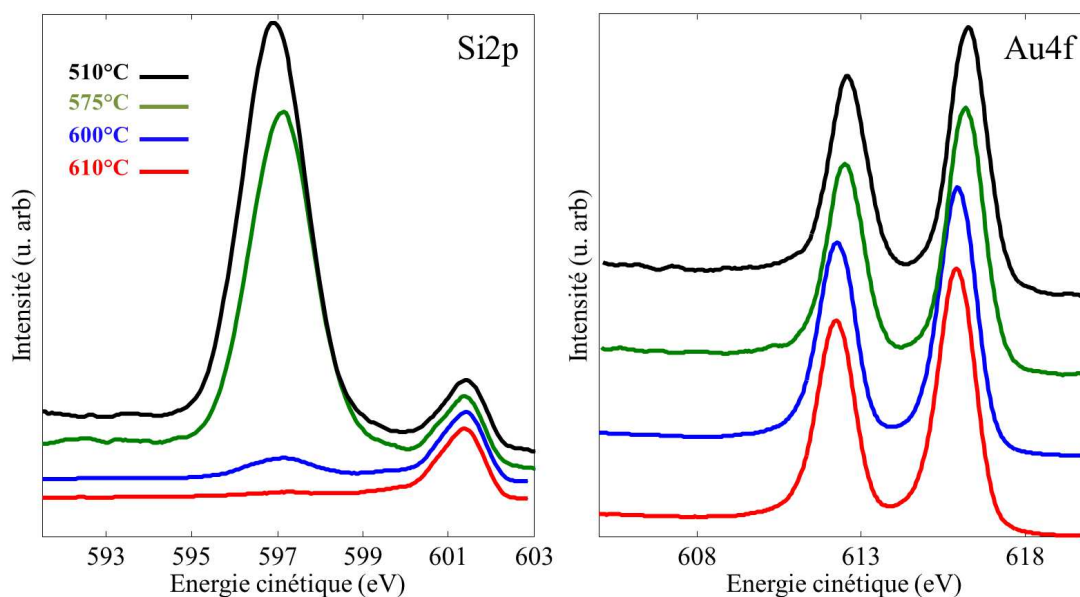


FIGURE 3.12 – Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p et Au4f réalisés pour une énergie des photons de 700eV à différentes températures durant le recuit.

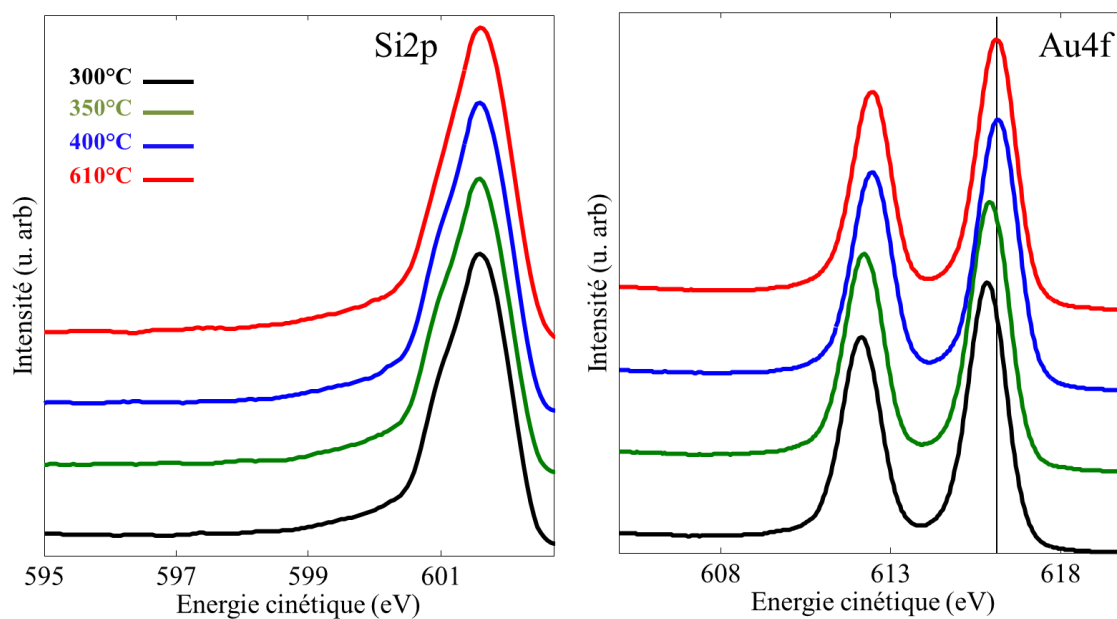


FIGURE 3.13 – Spectres XPS des niveaux de cœur Si2p et Au4f réalisés pour une énergie des photons de 700eV à différentes température durant le refroidissement.

3.4 Mise en évidence de la formation de l'alliage AuSi

Dans ce paragraphe nous cherchons à apporter des preuves concernant la formation d'un alliage entre Au et Si, en étudiant l'évolution physico-chimique de cet alliage avec la température. En particulier, nous cherchons à identifier par photoémission une signature de

la transition de phase liquide-solide. Pour cela nous pouvons analyser les positions relatives des composantes Au4f_{7/2} et Si2p_{3/2} (substrat Si) et les comparer à la littérature. D'après nos mesures nous obtenons un écart de $\Delta E = 15,0\text{eV}$, lorsque l'échantillon est toujours recouvert par une couche de SiO₂, que nous ne pouvons pas discuter en raison de l'effet de charge et de la complexité du système oxyde/métal/semiconducteur. En revanche après le premier recuit ayant conduit à la désorption de la couche de SiO₂, nos résultats peuvent être comparés à la littérature. Nous mesurons dans ce cas un écart de $14,3\text{eV}$ ce qui est comparable avec l'écart $14,4\text{eV}$ donné dans la littérature [51] pour le système Au/ Si(111) entre Au4f_{7/2}(siliciure) et Si2p(substrat Si). Par contre l'écart ΔE serait de $15,0\text{eV}$ entre Au4f_{7/2}(métallique) et Si2p(substrat Si). Nous pouvons supposer qu'un alliage AuSi s'est bien formé sur cet échantillon. Toutefois, il est difficile de conclure sur la formation de cet alliage. Celui-ci a pu se former dès le dépôt à température ambiante sur Si(001) sous vide ou bien lors du premier recuit avec la désorption de SiO₂. Afin d'étudier l'évolution physico-chimique de cet alliage avec la température nous avons réalisé une expérience similaire à la précédente mais avec une série de six cycles " recuit-refroidissement ". Cette expérience est réalisée sur l'échantillon précédent donc après la désorption du SiO₂. Les deux cartographies de Si2p et Au4f obtenues sont présentées dans la figure 3.14. Les spectres ont été alignés par rapport à la composante Si2p(Si).

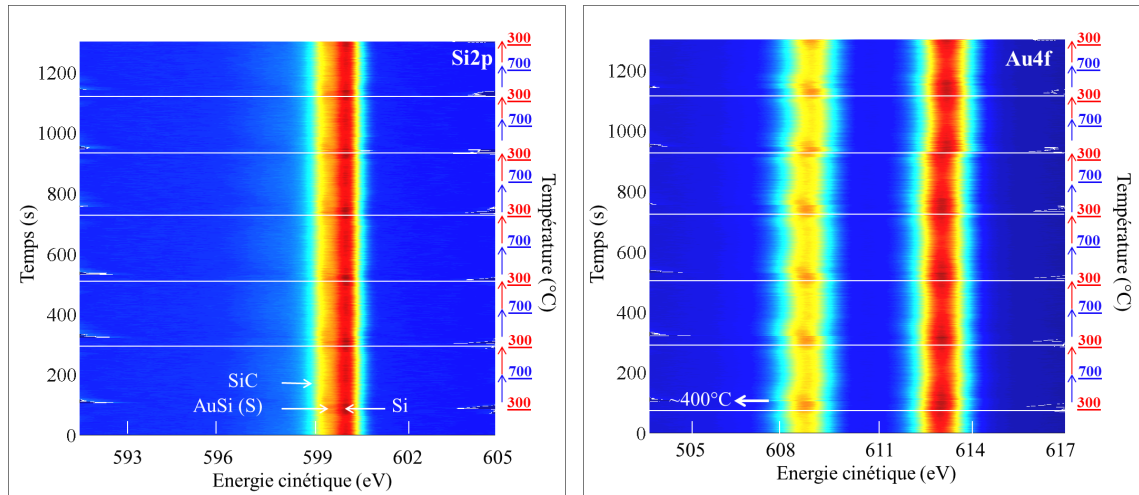


FIGURE 3.14 – Cartographies de température réalisées pour une énergie des photons de 700eV : évolution des niveaux de cœur Si2p– Au4f en fonction de la température. La température varie de manière périodique entre la température ambiante et 700°C, six cycles de recuit-refroidissement sont présentés.

Ces cartographies montrent que les transitions sont parfaitement réversibles et donc reproductibles à l'identique d'un cycle sur l'autre. On note clairement :

- Une composante Si2p(I) située à 0,6eV, du côté des hautes énergies de liaison, de la composante principale Si2p(Si) (voir la flèche sur la figure 3.14) : Pendant le recuit, cette composante montre un déplacement chimique vers Si2p(Si) au voisinage d'une température de 400°C. Pendant le refroidissement, cette composante Si2p réapparaît à sa position initiale au voisinage d'une température de 400°C.
- Un déplacement chimique de la composante Au4f de l'ordre de 0,3eV, au voisinage d'une température de 400°C pendant le recuit et le refroidissement.
- Une diminution de l'intensité globale de toutes les composantes lorsque la température augmente. Cet effet est directement lié à la manière dont la température est

contrôlée, c'est à dire par passage de courant dans une contre plaque. En effet, varier la tension peut avoir une influence directe sur l'intensité des pics de photoémission.

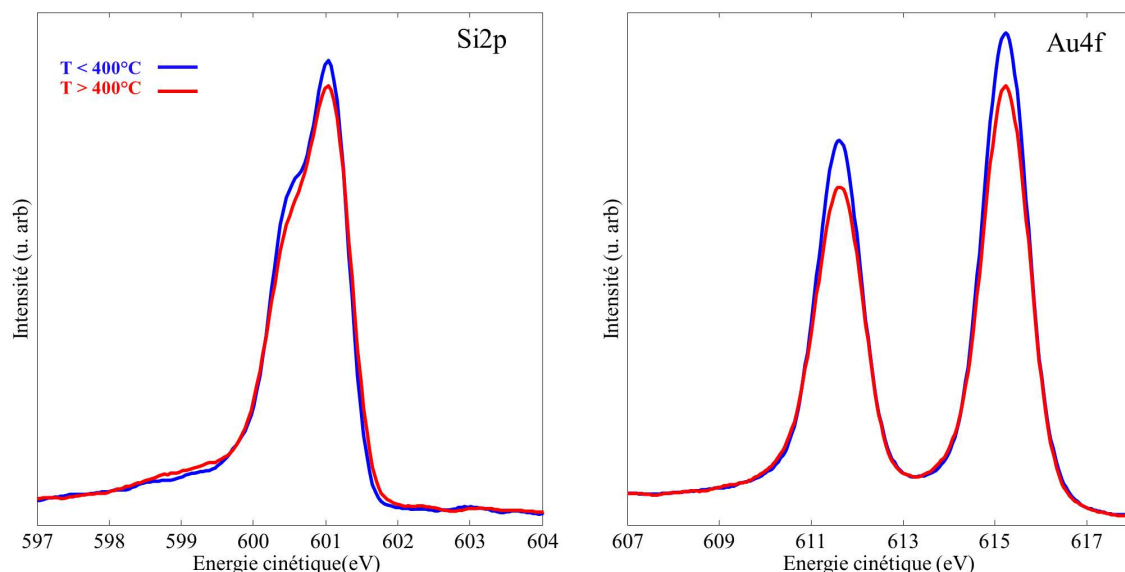


FIGURE 3.15 – Spectres XPS (sommés sur quelques spectres) des niveaux de cœur Si2p et Au4f, réalisés pour une énergie des photons de 700eV, en fonction de la température de recuit ($T > 400^\circ\text{C}$ et $T < 400^\circ\text{C}$).

Nous avons choisi de comparer les spectres XPS bruts des niveaux de cœur Si2p et Au4f (sommés sur quelques spectres pour une meilleure statistique) dans la figure 3.15, avant et après la température de transitions 400°C . On ne remarque aucune variation du fond de ces spectres mais une baisse d'intensité du pic Au4f et Si2p qui pourrait être liée au mode de contrôle de température.

Pour Si2p, on remarque un élargissement (perte de résolution au niveau du multiplet) qui confirme le déplacement chimique de la composante Si2p(I). De plus le phénomène se produit à une température de l'ordre de 400°C , soit pour la même température que la transition observée sur le niveau de cœur Au4f, ce qui est très proche de la température de transition de phase solide-liquide de l'alliage AuSi : ces résultats nous amène à postuler que cet épaulement est lié à la formation de la phase solide AuSi.

Dans la figure 3.16, nous rapportons les profils d'intensité des composantes Au4f et Si2p (Si) et de la température en fonction de temps. Ces courbes permettent de définir deux domaines de température correspondant à :

- $T < 400^\circ\text{C}$** une diminution simultanée de l'intensité des composantes Au4f et Si2p(Si) en augmentant la température liée à la variation de la tension.
- $T > 400^\circ\text{C}$** une diminution de l'intensité de la composante Au4f mais une légère augmentation de celle de la composante Si2p(Si) liée à la contribution de la composante Si2p(I). Cette contribution est marquée par un déplacement chimique au voisinage d'une température de transition 400°C confirmant ainsi la transition solide-liquide de l'alliage AuSi.

En résumé, on peut déduire de ces résultats que pour une température inférieure à 400°C la surface est formée d'un alliage AuSi. Au voisinage de la température de 400°C , la couche solide devient liquide, ce qui se traduit par un déplacement chimique des composantes Au4f(AuSi), et Si2p(AuSi). Pour mettre en évidence l'effet de surfusion, de nouvelles

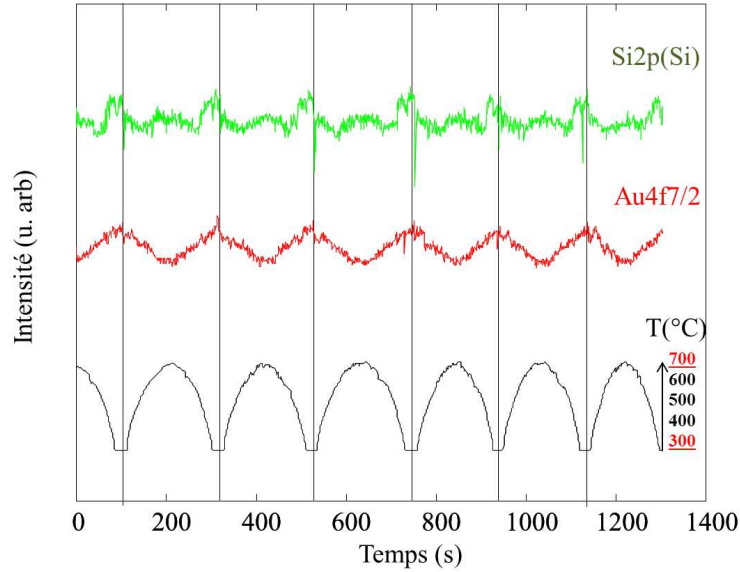


FIGURE 3.16 – Evolution de l'intensité des différentes composantes Si2p(AuSi), Si2p(Si), et Au4f, en fonction de temps, en soumettant l'hétérostructure Au/ Si (001) à une série de recuit-refroidissement.

expériences sont nécessaires avec des cycles avec une vitesse de recuit et de refroidissement plus faible, afin de déterminer plus distinctement le décalage en température. Pour une meilleure sensibilité à la surface elles devront être conduites avec une énergie des photons plus faible.

3.5 Analyse morphologique par AFM après recuit

Avant le recuit, les îlots d'or étaient nombreux et petits avec un diamètre de l'ordre de 10nm (figure 3.17. (a)). Le recuit à 700°C [échantillon 1] a engendré des puits de forme carrée à la surface de silicium (figure 3.17. (b)). La profondeur et la largeur d'un puits sont, en moyenne, respectivement de 10nm et de 150nm. Ces valeurs sont sous-estimées en raison des effets de convolution par la pointe de l'AFM. La dispersion des puits est homogène avec en moyenne 2 puits/ μm^2 soit 3,4% de la surface totale. L'image montre aussi des dendrites à la surface de Si. La profondeur moyenne de ces dendrites est de l'ordre de 3,5nm. Si on augmente encore la température de recuit à 830°C [échantillon 2], la taille des dendrites et des puits croît (figure 3.17. (c)). Certains petits puits se sont rejoints via les dendrites alors que d'autres se sont élargis en gardant leur forme cubique. La profondeur des grands puits est estimée entre 25nm et 55nm et la longueur du côté d'un carré entre 250nm et 600nm.

Cette gravure peut être liée à deux faits : (1) la désorption du SiO₂, et (2) le processus de diffusion d'Au dans le Si en associant des mécanismes de dissociation et de substitution. Cette diffusion pourrait expliquer l'évolution de la taille des puits entre la température 600°C et 700°C (région V de température).

4 Conclusion

Cette étude du système Au/ Si, a mis en évidence un certain nombre d'effets qu'il conviendra maintenant d'étudier d'une façon plus approfondie en la complétant par (au

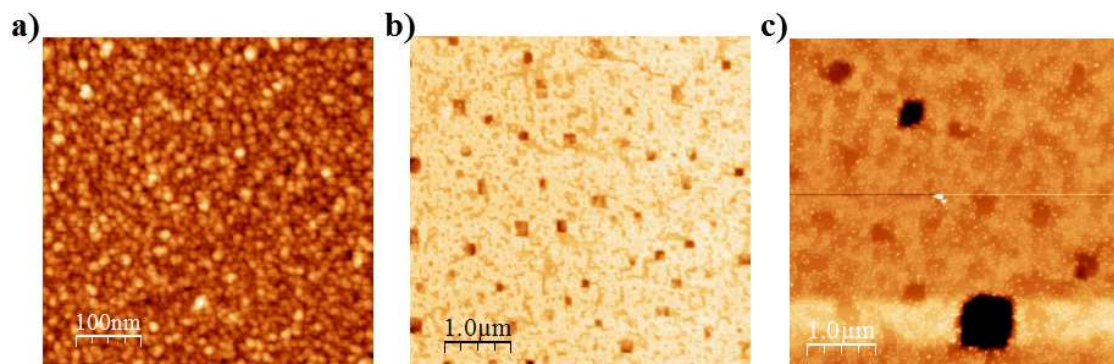


FIGURE 3.17 – Image AFM : évolution morphologique de l'hétérostructure Au/ Si(001) en fonction de la température, (a) avant le recuit, (b) après recuit à 750°C , et (c) après recuit à 850°C .

moins) une autre série d'expériences sur la ligne de lumière TEMPO de Soleil, et des expériences de rayons X en température au laboratoire. Nos expériences ont permis d'identifier plusieurs phénomènes :

Formation d'un oxyde de surface à température ambiante : Nos résultats ont clairement montré la présence de silice (XPS) amorphe (RHEED) recouvrant à la fois les îlots observés par AFM et le substrat de silicium. Le fait que cet oxyde encapsule les îlots métalliques est à priori surprenant, car l'or est connu pour être difficilement oxydable (Annexe 1). Le mécanisme de formation de cet oxyde n'a pas été identifié, cependant deux hypothèses sont envisageables. Premièrement, il est possible que les îlots formés à température ambiante soient de composition $\text{Au}_x\text{Si}_{1-x}$ et non pas Au. Cela impliquerait que la surface de ces îlots pourrait être riche en silicium (ségrégation) et par conséquent facilement oxydable à l'air ambiant. La deuxième hypothèse est relative au fait que l'énergie de surface du système est favorable à l'encapsulation d'Au par SiO_2 , ce qui impliquerait un transport de silicium sur la surface des particules d'Au.

Désorption de la silice catalysée par la présence d'or : Lors du recuit de l'échantillon, nous avons observé la désorption de l'oxyde de surface à une température d'environ 600°C soit quasiment 300°C de moins que ce qui est rapporté dans la littérature pour le système $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$. Cela signifie que l'or a une action catalytique en ce qui concerne la désorption de la silice. Nos mesures ont d'ailleurs indiqué qu'une fraction d'or pourrait diffuser dans cette couche de silice avant sa désorption.

Alliage AuSi : Après désorption de la silice, les mesures XPS sont en très bon accord avec la présence d'un alliage AuSi à température ambiante. Il est cependant difficile d'établir si cet alliage s'est formé dès la température ambiante ou bien si sa formation est consécutive au premier recuit ayant désorbé la silice. Nous avons observé par AFM que des cycles de recuit engendrent la formation de puits de gravure de forme cubique dont les bords suivent des directions cristallographique du silicium, ce qui semble indiquer que le recuit favorise une interdiffusion du système Au/Si.

Transition de phase : Des séries de chauffage/ refroidissement ont été réalisées et suivies par XPS et RHEED afin de déterminer les mécanismes de la transition de phase liquide/solide dans l'alliage AuSi. Les mesures RHEED ont permis d'identifier clairement l'apparition et la disparition d'une phase cristallisée que nous attribuons à un alliage AuSi. La température de transition obtenue est de l'ordre de 300°C , ce qui est sensiblement différent de la valeur attendue (369°C) et s'explique probablement

par des problèmes d'étalonnage de la mesure de température. Nous avons cependant observé le phénomène de surfusion ($\Delta t = 15^\circ\text{C}$) précédemment mentionné dans la littérature. Les mesures de photoémission réalisées ont permis de mettre en évidence un décalage chimique autour d'une température de 400°C (ce qui est proche de la température de transition). De plus nous avons remarqué que ce décalage est réversible lors de plusieurs cycles de chauffage-refroidissement aussi bien à la montée qu'à la descente en température. Nous attribuons par conséquent ce décalage à la transition de phase de l'alliage AuSi.

Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives. Tout d'abord nous avons prévu d'étudier le système AuSi en réalisant le dépôt d'Au in-situ sur la ligne TEMPO. Cela permettra de s'affranchir des effets d'oxydation et ainsi de déterminer si l'alliage AuSi se forme dès la température ambiante. D'autre part, cela permettra de réaliser une oxydation in-situ du système pour mieux étudier le mécanisme de formation de la silice de surface, ainsi que son mécanisme de désorption. De plus, nous allons étudier la présence du phénomène de solidification de quelques couches atomiques en surface d'un liquide, c.-à-d. une ségrégation de silicium à la surface de l'alliage AuSi accompagnée d'une cristallisation en analysant la dépendance des intensités Au4f et Si2p avec l'énergie des photons utilisée. Nous espérons observer la surfusion de l'alliage AuSi par photoémission, pour cela nous nous focaliserons sur des températures proches de la transition de phase, et travaillerons également sur Si(111). Nous comptons également approfondir l'effet de la diffusion de l'or dans le substrat de silicium avec une étude en énergie accompagnée d'observation par MET.

5 Annexe 1 : oxydation de Au

Dans la littérature, il est largement question du rôle de l'or comme catalyseur dans la désoxydation du silicium par rupture des liaisons Si-O de l'oxyde SiO₂. D'autre part, l'or est connu pour offrir une grande résistance à l'oxydation car l'oxyde Au₂O₃ est instable. Pour avoir des références de spectres XPS pour cette étude, nous avons oxydé un échantillon Au (40nm)/Si (001) par plasma d'oxygène O₂ avec la participation de F. Palazon à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL). Le niveau de cœur 4f est montré en Figure 3.18. Ce spectre montre en plus du doublet de spin-orbite avec sa composante Au4f_{7/2} à 84,0eV, un autre doublet de spin orbite, attribué à l'oxyde Au₂O₃ dont la composante Au4f_{7/2} est à 85,0eV.

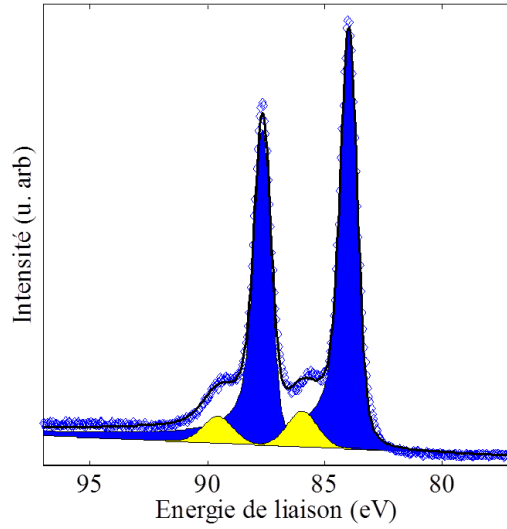


FIGURE 3.18 – Spectre XPS de niveau de cœur Au4f d'une couche épaisse d'or (40nm) déposée sur Si(001) après oxydation par un plasma O₂.

L'enregistrement du niveau de cœur Au4f en fonction de temps, à température ambiante, par le spectromètre XPS du laboratoire a permis d'obtenir une cartographie d'intensité en fonction du temps (figure 3.19). En remarquant que le rapport d'intensités R du pic Au4f (Au₂O₃) sur le pic total Au4f pour une couche uniforme d'épaisseur d est proportionnel à

$$R = \frac{1}{(I_{Au_2O_3}^\infty / I_{Au}^\infty) * (1/e^{d/\lambda_{Au}} - 1) + 1} \quad \text{avec} \quad (3.1)$$

$$\frac{I_{Au_2O_3}^\infty}{I_{Au}^\infty} = \frac{\lambda_{Au_2O_3} N_{Au_2O_3}}{\lambda_{Au} N_{Au}} \quad (3.2)$$

, où $\lambda_{Au_2O_3} = 3,53\text{nm}$ et $\lambda_{Au} = 1,65\text{nm}$ sont respectivement les libres parcours moyens des photoélectrons dans Au₂O₃ et dans Au et $N_{Au_2O_3} = 11,34\text{g/cm}^3$ et $N_{Au} = 19,30\text{g/cm}^3$ sont respectivement la densité atomique de Au₂O₃ et de Au. Soit

$$R \simeq 1 - e^{d/\lambda} \quad (3.3)$$

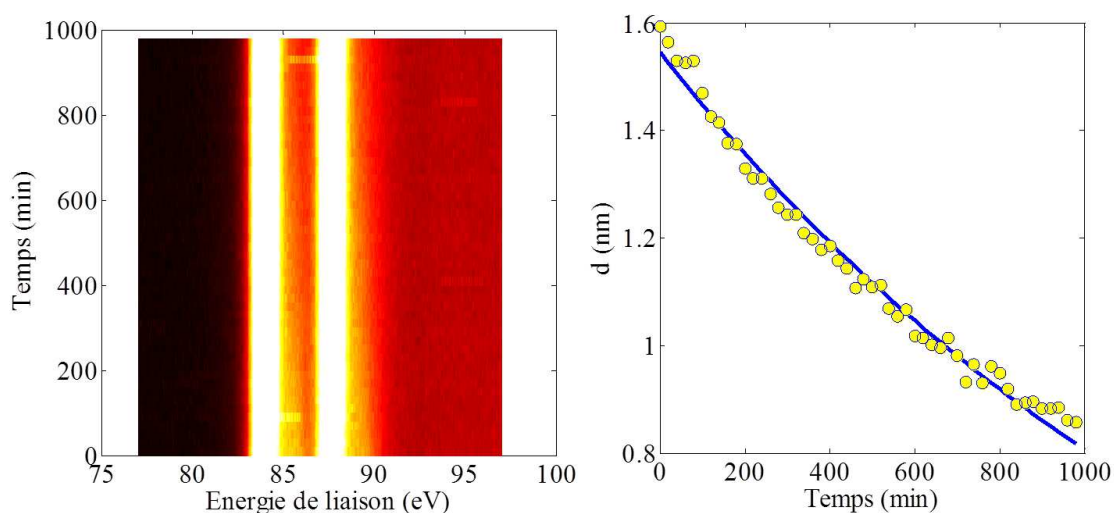


FIGURE 3.19 – Cartographie : évolution de niveau de cœur Au4f en fonction du temps, à température ambiante, de l'hétérostructure Au (40nm) / Si(001) après oxydation par un plasma O_2 (à gauche), évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde Au_2O_3 en fonction de temps (à droite).

On obtient une décroissance exponentielle de l'épaisseur d de la couche d'oxyde Au_2O_3 en fonction du temps (figure). L'oxyde Au_2O_3 se dissocie spontanément avec une vitesse moyenne de 0,042 nm /min.

6 Annexe 2 : mesure et régulation de la température

Le système de régulation de température (3.20) est composé de :

Système de recuit : Il est constitué d'une alimentation électrique qui est reliée directement à une plaque de silicium présentant une résistivité (d'ordre de 500 ohms). Le principe de chauffage est basé sur l'effet Joule par passage direct du courant dans la plaque de silicium. Le recuit des hétérostructures, sous vide dans la chambre d'analyse, se fait de manière indirecte par contact avec la plaque de silicium pour éviter des complications liées à la conduction électrique dans les hétérostructures dont les inhomogénéités de température et les points chauds susceptibles de les détériorer. L'inconvénient de ce type de recuit est que la tension appliquée au bord de la plaque de silicium affecte directement les mesures de photoémission. En effet, cette tension est susceptible de déplacer les spectres de photoémission pendant le recuit. Ce problème peut être contourné en utilisant des fenêtres en énergie plus grandes et en ajustant les spectres par rapport à un niveau de cœur pris comme référence.

Système de mesure de la température : La mesure de température pendant le recuit est donnée par un pyromètre infrarouge avec une plage de température 250°C à 1000 °C. L'émissivité est fixée à 0,6.

Programme de régulation de la température : Le contrôle automatique de systèmes est possible via un programme de régulation de la température en utilisant différents convertisseurs permettant de réaliser la connexion au PC.

Le programme de régulation destiné à élaborer des commandes envoyées au système de recuit via l'alimentation électrique et à l'acquisition des températures par l'intermédiaire de pyromètre est réalisée par Claude Botella «claudе.botella@ec-lyon.fr » sous le langage Labview. Ce programme est nécessaire pour des mesures rapides et

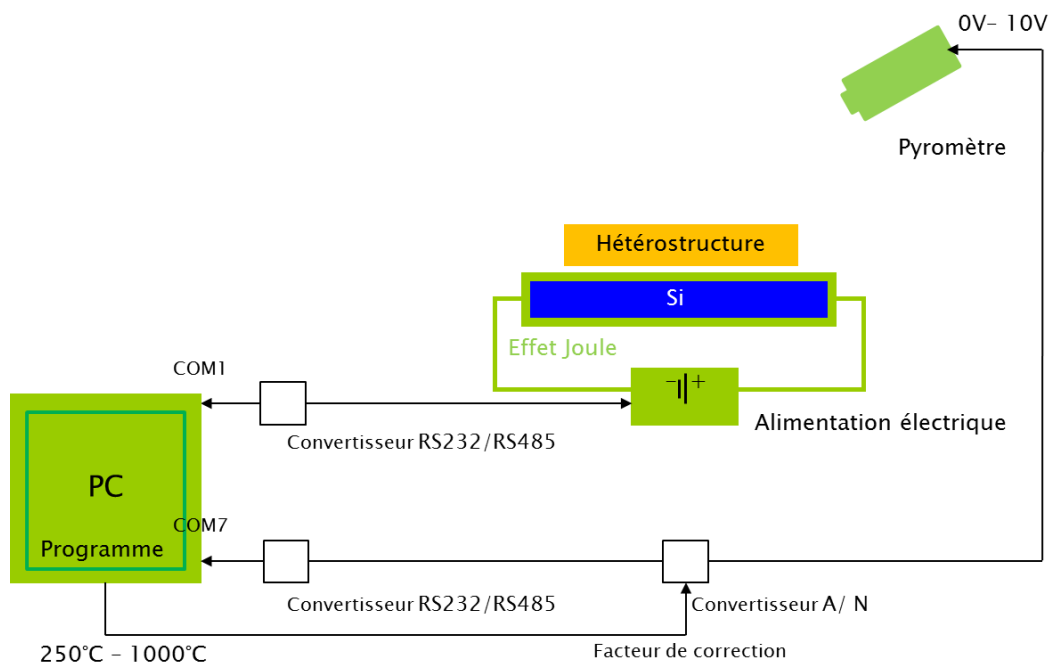


FIGURE 3.20 – Schéma de dispositif de mesure et de régulation de la température des hétérostructures

reproductibles.

- Les paramètres utilisés : Les variations de température durant un recuit- refroidissement sont obtenues en variant le courant de conduction au bord de la plaque de silicium depuis un courant initial (I_i) jusqu'à un courant final (I_f). Ceci se fait en introduisant une rampe (A/s) dans le programme (3.21).

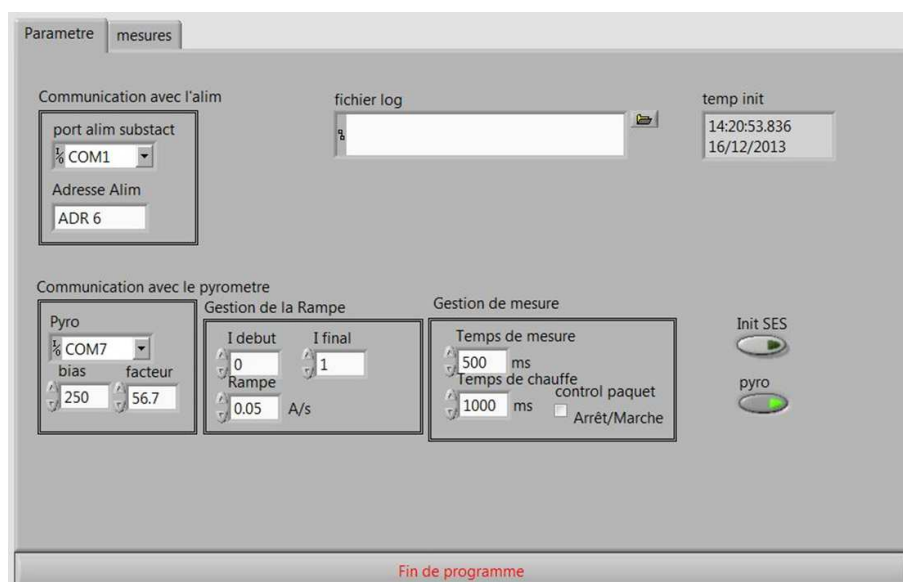


FIGURE 3.21 – Interface graphique de programme indiquant les paramètres envoyés pour la régulation de la température.

Deux types de procédures peuvent être effectués (3.22). La première procédure

est la plus simple car elle consiste en une variation continue de courant sans interruption (3.22. a). La deuxième procédure consiste à une variation de courant qui fonctionne à un rythme dicté par une horloge (3.22. b). Cette horloge opère à des intervalles réguliers une coupure du courant électrique ou uniquement des faibles variations de température peuvent se manifester. Cette procédure permet de s'affranchir des effets liés à la tension électrique lors des acquisitions de spectres de photoémission.

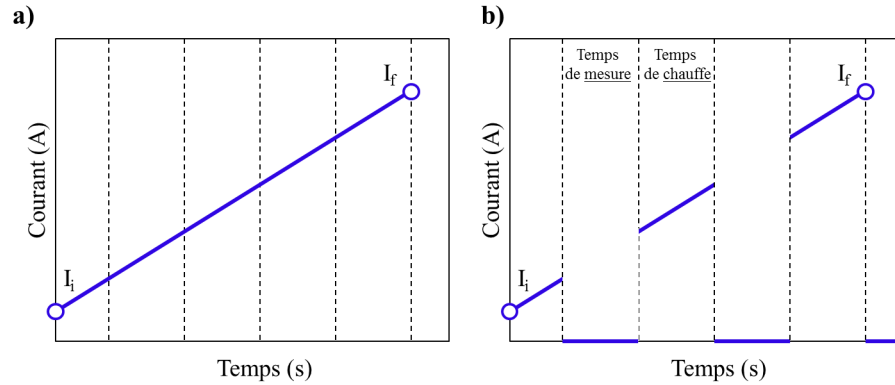


FIGURE 3.22 – Types de mesures : (a) en variant continuellement le courant, (b) en variant le courant à des intervalles réguliers dans le temps.

- Acquisition des données : Le suivi des variations de courant, de tension et de température via des interfaces graphiques est illustré en figure 3.23. Ces données peuvent être enregistrées ultérieurement avec des informations indiquant la date et l'heure de leurs acquisitions.

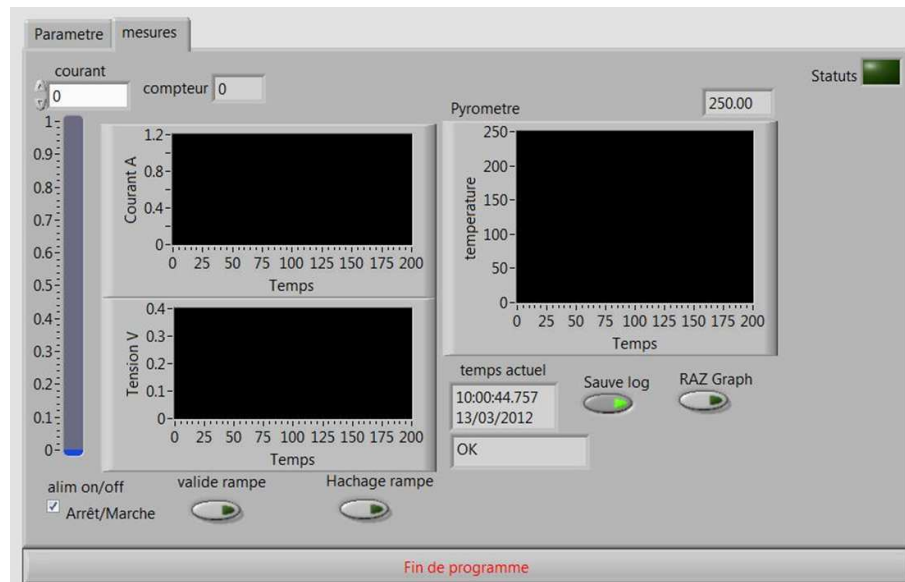


FIGURE 3.23 – Interface graphique de programme illustrant les profils de variations de courant, de tension et de température.

Cette situation peut être considérée comme un système en temps réel. Les commandes doivent être envoyées à une période précise durant laquelle des acquisitions (courant-tension- température- photoémission) sont effectuées.

Bibliographie

- [1] S. Mohapatra, Y. K. Mishra, D. K. Avasthi, D. Kabiraj, J. Ghatak, S. Varma, Applied Physics Letters **92**, 103105 (2008).
- [2] M. M. Giangregorio, G. V. Bianco, P. Capezzuto, G. Bruno, M. Losurdo, A. A. Suvorova, M. Saunders, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **12**, 8594 (2012).
- [3] Hsuen-Li Chen, Hsu-Chun Cheng, Tsung-Shine Ko, Shang-Yu Chuang, Tien-Chi Chu, Japanese Journal of Applied Physics **45**, 6984 (2006).
- [4] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Applied Physics Letters **4**, 89 (1964).
- [5] E.I. Givargizov, Journal of Crystal Growth **31**, 20 (1975).
- [6] F. Rochet, J. J. Gallet, F. Bournel, F. Sirotti, Actualité Chimique, Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie, 356-357 (2011).
- [7] N. Bergeard, M. G. Silly, D. Krizmancic, C. Chauvet, M. Guzzo, J. P. Ricaud, M. Izquierdo, L. Stebel, P. Pittana, R. Sergo, C. Cautero, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, Journal of Synchrotron Radiation **18**, 245-250 (2011).
- [8] H. Okamoto and T. B. Massalski, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **4**, 190 (1983).
- [9] A. Pasturel, Emre S. Tasci, Marcel H. F. Sluiter, N. Jakse, Physical Review B **81**, 140202 (2010).
- [10] R. M. Waghorne, V. G. Rivlin, G. I. Williams, Journal of Physics F : Metal Physics **6**, 147 (1976).
- [11] N. Jakse, T. L. T. Nguyen, A. Pasturel, Journal of Chemical Physics **137**, 204504 (2012).
- [12] P. Chirawatkul, A. Zeidler, P. S. Salmon, S. Takeda, Y. Kawakita, T. Usuki, H. E. Fischer, Physical Review B **83**, 014203 (2011).
- [13] V. Halka, R. Streitel, W. Freyland, Journal of Physics Condensed Matter **20**, 355007 (2008).
- [14] O. G. Shpyrko, R. Streitel, V. S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin, P. S. Pershan, Science **313**, 77 (2006).
- [15] O. G. Shpyrko, R. Streitel, V. S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin, P. S. Pershan, Physical Review B **76**, 245436 (2007).
- [16] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Nature **187**, 869 (1960).
- [17] R. R. Chromik, L. Zavalij, M. D. Johnson, E. J. Cotts, **91**, 8992 (2002).
- [18] M. Seibt, S. Buschbaum, U. Gnauert, W. Schroter, D. Oelgeschlager, Physical Review Letters **80**, 774 (1998).
- [19] L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engrtorn, P. A. Psaras, Journal of Applied Physics **62**, 3647 (1987).

- [20] B. Y. Tsaur, J. W. Mayer, *Philosophical Magazine. A* **43**, 345 (1981).
- [21] N. G. Dhere, C. A. Loral, *Thin Solid Films* **81**, 213 (1981).
- [22] S. S. Lau, B. Y. Tsaur, M. von Allmen, J. W. Mayer, B. Stritzker, C. W. White, B. Appleton, *Nuclear Instruments and Methods* **97**, 182-183 (1981).
- [23] G. Marchal, P. Mangin, C. Janot, *Philosophical Magazine. B* **42**, 81 (1980).
- [24] H. L. Gaigher, N. G. Van der Berg, *Thin Solid Films* **68**, 373 (1980).
- [25] M. von Allmen, S. S. Lau, M. Maenpaa, B. Y. Tsaur, *Applied Physics Letters* **36**, 205 (1980).
- [26] R. P. Anantatmula, A. A. Johnson, S. P. Gupta, R. J. Horylev, *Journal of Electronic Materials* **4**, 445 (1975).
- [27] C. Suryanarayana, T. R. Anantharaman, *Materials Science and Engineering* **13**, 73 (1974).
- [28] R. C. Krutenat, J. K. Tein, D. E. Fornwalt, *Metall Mater Trans* **2**, 1479 (1971).
- [29] H. L. Luo, W. Klement, T. R. Anantharaman, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **18**, 214 (1965).
- [30] D. G. Fahrenheit *Philosophical Transactions* **33**, 78 (1724).
- [31] E. B. Moore, V. Molinero, *Nature* **479**, 506 (2011).
- [32] S. H. Oh, Y. Kauffmann, C. Scheu, W. D. Kaplan, M. Ruhle, *Science* **310**, 661–663 (2005).
- [33] F. Spaepen, *Acta Metall.* **23**, 729–743 (1975).
- [34] T. U. Schulli, R. Daudin, G. Renaud, A. Vaysset, O. Geaymond, A. Pasturel, *Nature* **464**, 1174 (2010).
- [35] A. L. Greer, *Nature Materials* **5**, 13 (2006).
- [36] D. Grozea, E. Landree, L. D. Marks, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, R. L. Johnson, *Surface Science* **418**, 32 (1998).
- [37] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, *Journal of Nanoparticle Research* **15**, 1909 (2013).
- [38] Q. Fu, T. Wagner, *Surface Science Reports* **62**, 431 (2007).
- [39] M. Morooka, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, 2537 (1996).
- [40] M. G. Goldiner, A. V. Vaysleyb, *Physical Review B* **52**, 10060 (1995).
- [41] D. Mathiot, *Physical Review B* **45**, 13345 (1992).
- [42] A. V. Vaisleib, M. G. Goldiner, O. J. Keloglu, I. N. Kotov, *Journal of Applied Physics* **70**, 6809 (1991).
- [43] A. Cros, R. Saoudi, G. Hollinger, C. A. Hewett, S. S. Lau, *Journal of Applied Physics* **67**, 1826 (1990).
- [44] T. Narusawa, S. Komiya, A. Hiraki, *Applied Physics Letters* **22**, 389 (1973).
- [45] L. Braicovich, C. M. Garner, P. R. Skeath, C. Y. Su, P. W. Chye, I. Lindau, W. E. Spicer, *Physical Review B* **20**, 5131 (1979).
- [46] A. Hiraki, *Surface Science* **3**, 355 (1983).
- [47] K. Okuno, T. Ito, M. Iwami, A. Hiraki, *Solid State Communications* **34**, 493 (1980).
- [48] T. Narusawa, W.M. Gibson, A. Hiraki, *Physical Review B* **24**, 4835 (1981).
- [49] S. L. Molodtsov, C. Laubschat, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, *Surface Science* **269**, 988 (1992).
- [50] J. J. Yeh, J. Hwang, K. Bertness, D. J. Friedman, R. Cao, I. Lindau, *Physical Review Letters* **70**, 3768 (1993).
- [51] Y. Hoshino Y. Kitsudo M. Iwami Y. Kido, *Surface Science* **602**, 2089 (2008).
- [52] D. C. Streit, F. G. Allen, *Journal of Applied Physics* **61**, 2894 (1987).

Chapitre

4

Étude du système multi-feuillets de graphène sur 6H-SiC(0001)

Sommaire

1	Carbure de silicium et graphène : état de l'art	92
1.1	Graphène	92
1.2	Carbure de silicium	93
1.3	Recherches sur le graphène/6H-SiC (0001)	94
2	Structure cristallographique	95
2.1	Carbure de silicium 6H-SiC	95
2.2	Graphène et graphite	95
3	Préparation des échantillons	97
3.1	Analyse structurale de la surface avec LEED et STM	97
3.2	Analyse morphologique de la surface avec AFM	98
4	Caractérisation par photoémission des échantillons	98
4.1	Analyse chimique de surface et d'interface avec XPS	98
4.2	Analyse structurale de surface et d'interface par XPD	101
4.3	Localisation de l'oxygène : effet de la désorientation résiduelle	105
5	Découplage de MFG et SiC par l'oxygène	108
6	Conclusion	110

Récemment, le graphène a suscité un très grand engouement en raison de ses propriétés exceptionnelles. Cela a donné lieu à des recherches variées dans le domaine de l'électronique [1, 2], de la photonique [3], de la mécanique [4, 5] et de la spintronique [6]. Ses propriétés dépendent du nombre de feuillets [7], de leur empilement [8–10], de leur ondulation [7, 11] due à la contrainte épitaxiale [12], mais aussi des défauts atomiques [13–15].

Dans ce contexte, la photoémission s'est révélée une méthode de surface efficace pour son étude. En effet, comme sonde locale à la fois chimique (XPS) et cristallographique (XPD), elle permet de détecter un élément chimique particulier et de déterminer son environnement cristallographique local. Les résultats obtenus par XPS/XPD sont complémentaires de ceux donnés par la microscopie à effet tunnel ou par la diffraction des rayons X ou des électrons.

Dans ce chapitre, nous utiliserons cette technique de caractérisation pour l'étude du graphène obtenu par graphitisation du carbure de silicium 6H-SiC. Nous commencerons par une rapide présentation du carbure de silicium SiC, du graphène et des méthodes de croissance du graphène sur SiC. Nous ferons ensuite un état de l'art sur la croissance du

graphène à partir d'un cristal 6H-SiC (0001). Suivra une description détaillée de la cristallographie du graphite, du graphène et du cristal 6H-SiC. Après ce préambule, l'étude s'organisera en deux parties : dans une première partie, nous nous intéresserons à la relation d'épitaxie à l'interface graphène/substrat et dans la seconde partie, au découplage chimique des multi-feuillets de graphène d'avec le substrat 6H-SiC (0001) lors d'un recuit sous pression d'oxygène moléculaire.

1 Carbure de silicium et graphène : état de l'art

1.1 Graphène

1.1.1 Propriétés physiques

Dans un cristal de graphène, chaque atome de carbone est relié à ses trois plus proches voisins par l'intermédiaire d'une liaison carbone-carbone, ce qui lui confère des propriétés mécaniques exceptionnelles. Dans le plan, le graphène est extrêmement dur et rigide avec un module de Young élevé. De surcroît léger, il est un excellent candidat pour la réalisation des nano-résonateurs électromécaniques [16] fonctionnant dans le domaine du GHz pour la télécommunication. La grande flexibilité de graphène lui permet aussi de s'adapter à la plupart des substrats, notamment aux substrats souples. Comme le carbure de silicium, le graphène a une excellente conduction thermique. Cette propriété donne au matériau des qualités intéressantes pour des applications en électronique où la dissipation de chaleur est un problème majeur rencontré lors de la réduction de la taille des composants. Du point de vue de la théorie des bandes [17], le gap du graphène est nul. On le classe donc plutôt comme un semi-métal, mais dont le recouvrement entre bandes serait nul. Le graphène est donc un matériau conducteur, transparent, rigide et flexible qui pourrait trouver des applications pour les écrans plats et tactiles et les cellules solaires. A l'état dopé, la mobilité des porteurs de charge est exceptionnelle [18]. Les porteurs mobiles se comportent comme des particules de masse nulle et présentent des propriétés fondamentales analogues à celles des particules ultra-relativistes (la vitesse est 100 fois inférieure à celle de la lumière). Ces propriétés ont donné lieu à la fabrication de transistors à effet de champ [19]. Ces électrons, appelés aussi « fermions de Dirac » de masse nulle, ont révélé en magnéto-transport un effet remarquable, appelé l'effet hall quantique [20] qui permet d'envisager d'autres applications comme la réalisation des capteurs magnétiques [21].

1.1.2 Méthodes de synthèse

Durant cette dernière décennie, plusieurs types de synthèse ont été développés pour la fabrication de graphène [22]. Dans cette partie, nous allons exposer les méthodes les plus connues. La plus ancienne, dite « technique d'exfoliation » [1,23] consiste à décoller quelques feuillets de graphène d'un substrat de graphite puis à les transférer sur un autre substrat. En effet, l'interaction entre les feuillets de graphène est très faible. Elle est de l'ordre de $2\text{eV}/\text{nm}^2$, soit une force de $300\text{ nN}/\text{m}^2$. Cette faible adhésion entre les feuillets de graphite nous permet d'écrire avec un crayon : les feuillets de graphite restent accrochés sur la surface lorsqu'on glisse un crayon sur un papier. La méthode paradoxalement simple, qui découle de la faible liaison entre les feuillets de graphite, a été mise au point par Novoselov et Geim de l'équipe de Manchester et a permis de séparer un seul feuillet de graphène d'une épaisseur d'un plan atomique. Cette méthode consiste à utiliser un ruban de scotch sur un cristal de graphite pur afin d'arracher plusieurs feuilles de graphène. Après plusieurs essais, il est possible d'obtenir des fragments ayant l'épaisseur d'une seule couche. Pour leurs travaux de recherche sur le graphène, les deux chercheurs ont obtenu le prix Nobel de physique en 2010.

La deuxième méthode, appelée « dépôt chimique en phase vapeur » (CVD) est une méthode prometteuse pour les applications industrielles qui consiste à faire croître du graphène sur un substrat métallique exposé à une vapeur d'hydrocarbures (par exemple : le méthane) [24]. L'extension du graphène sur la surface augmente lorsque la température de croissance augmente. Un recuit favorise l'élimination des dislocations pentagonales et heptagonales. Cette technique était connue depuis les années 1980, mais la présence d'un substrat métallique était gênante pour la caractérisation électrique du graphène en raison de sa propre conductivité. Le problème a été contourné par la simple destruction du substrat dans une solution chimique [25]. Le graphène est ensuite transféré sur un autre substrat plus adapté à l'électronique.

La troisième, appelée « décomposition thermique » de carbure de silicium est développée à la même époque que la première méthode par Berger [8, 26]. On parle alors de graphène épitaxié par opposition au graphène exfolié. Cette méthode consiste à porter le substrat de carbure de silicium à haute température (environ 1200° C) sous vide, ce qui induit la sublimation des atomes de silicium. La maille de cristal SiC s'effondre et sa surface riche en carbone subit une réorganisation et une graphitisation.

D'autres procédés chimiques [27] et physiques [28] (par exemple : EJM) ont été aussi utilisés pour la préparation de graphène et suscitent de nombreux travaux.

1.2 Carbure de silicium

Dès 1824, le suédois Berzelius [29] lors d'un essai pour fabriquer à haute température du diamant a montré la possibilité de synthétiser sous forme stœchiométrique le composé SiC. En 1893, Frazier [30] a découvert qu'il existe à la température ambiante plusieurs formes stables de structure cristalline voisine, appelées polytypes. En effet, bien que tous les polytypes de SiC soient chimiquement constitués de 50% d'atomes de carbone liés de façon covalente (partiellement ionique 12%) avec 50%, d'atomes de silicium, chaque polytype SiC a sa propre structure cristallographique. Le terme de carbure de silicium est donc un terme générique qui recouvre toutes les formes stœchiométriques de carbone et de silicium existant en phase solide.

1.2.1 Propriétés structurales : polytypes et notations

Dans tous les composés SiC, un atome de Si (C) est lié à 4 atomes de C (Si) par une liaison sp^3 pour former un tétraèdre, chacun de ces 4 atomes de C (Si) étant lui-même entouré d'un tétraèdre de 4 atomes de Si(C). L'environnement des atomes par leurs premiers voisins est donc identique pour toutes les structures cristallines de SiC. Les tétraèdres sont arrangés en des plans parallèles, des bicouches Si-C élémentaires, dans lesquels les atomes s'organisent périodiquement en hexagones réguliers. Chaque polytype est donc caractérisé par une forme particulière d'empilement de ces bicouches Si-C élémentaires le long de l'axe perpendiculaire aux couches. En notation de Ramsdell [31], on nomme le polytype nX-SiC où n désigne la période élémentaire le long de cet axe et X la structure cristallographique avec C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. La séquence d'empilement des bicouches est notée aussi par les lettres A, B et C pour les plus courantes. La notation de Jagodzinski [32], caractérise la séquence d'empilement par l'environnement des atomes : hexagonal (h), avec un empilement de séquence AB ou cubique (k), avec un empilement de séquence ABC. Cette dernière notation permet de calculer le pourcentage d'hexagonalité.

Dans la littérature, on compte plus de 150 polytypes différents et c'est cette isostabilité de formes structurellement différentes qui constitue la grande originalité du SiC. Parmi tous les polytypes connus de SiC, seuls trois (3C-SiC, 4H-SiC et 6H-SiC) présentent au-

TABLE 4.1 – Polytypes SiC communs : notations et propriétés

Notation Ramsdell	Notation ABC	Notation Jagodzinski	Hexagonalité (%)	Groupe d'espace	Atomes par maille	Gap (eV)
3C-SiC	ABC	k	0	F $\bar{4}$ 3m (216)	2	2,39 [33,34]
2H-SiC	AB	h	100	P6 ₃ mc (186)	4	3,33 [33,34]
4H-SiC	ABCB	hk	50	P6 ₃ mc (186)	8	3,26 [33,34]
6H-SiC	ABCACB	hkk	33	P6 ₃ mc (186)	12	3,02 [33,34]

jourd'hui un intérêt pour les applications en microélectronique : 4H-SiC et 6H-SiC sont les matériaux de base les plus utilisés, leur structure globale est hexagonale et ils sont souvent appelés α -SiC. A eux deux, ils ont longtemps constitué la base de l'électronique SiC. L'unique polytype cubique, 3C-SiC, aussi appelé β -SiC, est un cubique à faces centrées de structure zinc de blende. Toutefois, il est très difficile à synthétiser avec de grandes dimensions mono-cristallines. Le polytype wurtzite 2H-SiC est encore plus difficile à synthétiser que 3C-SiC.

1.2.2 Propriétés physiques

Le carbure de silicium est obtenu à haute température à partir de silicium et de carbone. Il peut être aussi obtenu par réduction de la silice par un excès de carbone. Toutes les structures connues de carbure de silicium présentent des propriétés physiques communes. Au niveau microscopique, la faible distance Si-C, égale à 0,1886nm, caractérise la liaison forte tétraédrique. C'est elle, en effet, qui régit la plupart des propriétés mécaniques. Le carbure de silicium a une dureté proche de celle du diamant. Le grand module d'élasticité de carbure de silicium et la faible masse atomique relative de Si et de C favorisent une vibration harmonique du réseau, donnant ainsi une grande conductivité thermique. Cette conductivité thermique élevée couplée à une faible dilatation thermique et à une résistance élevée donne à ce matériau des qualités capitales pour toutes les applications pour lesquelles une résistance aux chocs et une dissipation rapide de la chaleur produite par les composants sont indispensables. Le carbure de silicium fait partie des matériaux réfractaires à grand gap. On notera en particulier que, même si le gap reste indirect, la largeur de bande interdite augmente avec le degré d'hexagonalité. La table 4.1 présente la largeur de bande interdite pour les polytypes les plus communs. La mobilité relativement restreinte des porteurs de charge présente un inconvénient évident pour les applications en micro-électronique. Cependant, les valeurs assez élevées de champ de claquage et de vitesse de dérive limite sont en faveur du carbure de silicium. Les principales applications du carbure de silicium se situent dans le domaine de l'électronique de puissance ainsi que les hautes fréquences (diodes, transistors etc.).

1.3 Recherches sur le graphène/6H-SiC (0001)

Pour les applications en nanoélectronique, le graphène épitaxié sur le carbure de silicium 6H-SiC est très prometteur, en particulier car la production à grande échelle est envisageable. Sa structure hexagonale proche de celle du graphite favorise une croissance avec moins de contraintes d'épitaxie. Le graphène épitaxié peut posséder des domaines cohérents de grande taille allant jusqu'à plusieurs dizaines de micron [35]. De plus, des

travaux ont montré récemment la possibilité d'intégrer ces films de graphène sur substrat de silicium (111) [36] et silicium (001) [37] présentant un fort intérêt pour des applications industrielles. Le contrôle de la température et du temps de sublimation permet la formation de films très fins et même d'une seule feuille de graphène. Ce mode complexe de croissance a été étudié par plusieurs groupes car il détermine les propriétés, structurale et morphologique, du graphène résultant. En particulier, la formation des puits pendant le recuit a été étudiée et des méthodes proposées pour réduire leur densité [38,39].

Plusieurs études ont montré que la croissance épitaxiale du graphène est nettement différente pour une face Si et une face C d'un substrat de SiC en raison de la polarité [40,41]. La graphitisation de 6H-SiC(000 $\bar{1}$), face carbone, sous vide conduit souvent à une surface rugueuse avec des puits très profonds avec une distribution d'épaisseur des feuillets de graphène très large. Au contraire, le recuit sous une atmosphère contrôlée de 6H-SiC(0001), face silicium, favorise la création de grandes terrasses d'un seul feuillet, au plus, de quelques feuillets de graphène, sauf en bord de marche. L'ordre d'empilement des feuillets de graphène dépend de son mode de croissance. Les séquences de reconstruction de surface les plus citées dans la littérature, observées au cours de la préparation sont aussi dépendantes de la face C ou Si. Dans la structure 6H-SiC (000 $\bar{1}$), les reconstructions sont $(2 \times 2)_{Si}$, (3×3) , $(2 \times 2)_C$, $(1 \times 1)_{graph}$. Cependant, dans la structure 6H-SiC (0001), les reconstructions sont (3×3) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ et $(1 \times 1)_{graph}$ [42,43]. La structure est remarquable par ses grandes ondulations qui correspondent à la superstructure (6×6) habituellement observée avec la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$. En effet, l'interaction entre les feuillets de graphène et le substrat à l'interface est à l'origine de phénomènes comme l'ondulation et les rides observées attribuées à la contrainte épitaxiale [7].

2 Structure cristallographique

2.1 Carbure de silicium 6H-SiC

Dans cette étude, nous nous intéresserons à la croissance de Multi-Feuillets de Graphène (MFG) à partir d'un cristal 6H-SiC (0001) face Si. Une vue en trois dimensions et une vue du dessus de 6H-SiC et de MFG sont montrées dans la figure 4.1. Le carbure de silicium 6H-SiC appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (nombre de groupe d'espace 186). L'empilement des bi-couches C-Si de cristal 6H-SiC(0001) est ABCACB. Ses paramètres de maille sont $a = 0,3081\text{nm}$ et $c = 1,5117\text{nm}$. La cellule élémentaire du cristal 6H-SiC(0001) contient six sites non équivalents de carbone (C1 - C6) et six sites non équivalents de silicium (Si1 - Si6). Sur la base des vecteurs primitifs donnés dans le tableau 4.2, les sites de carbone et de silicium sont reportés dans le tableau 4.3. Il est important de noter que dans le cristal 6H-SiC (0001) la maille de carbone est identique à la maille du silicium mais décalée de $c/8$.

2.2 Graphène et graphite

Le graphite est fait d'empilements de couches de graphène qui sont faiblement couplées par des forces de van der Waals. Les feuillets de graphène sont connus pour s'empiler de différentes façons. Il existe trois types principaux d'arrangement : l'empilement A (hexagonal simple, groupe d'espace $P6/mmm$), l'empilement AB (hexagonal, appelé « Bernal », groupe d'espace $P6_3/mmc$) et l'empilement ABC (rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m$). La structure correspondant à un empilement aléatoire des trois types s'appelle une structure turbostratique. La figure 4.1(c, d, e, f g et h) montre la structure cristalline correspondant aux trois empilements. Les paramètres de maille du graphite sont $a = 0,2468\text{nm}$ et $c = 0,6696\text{nm}$. Les feuillets sont séparés par une distance $c/2$. L'empilement A se compose

de deux feuillets non tournés. Il s'agit de la forme la plus rare du graphite. La structure contient un sous réseau unique avec 2 sites de carbone par cellule (C1 et C2). La forme la plus stable et la plus abondante est le graphite mono cristallin AB (Bernal). Cette structure est formée par l'empilement de deux feuillets de graphène tournés l'un par rapport à l'autre de 120° autour de l'axe d'ordre 6. La maille élémentaire du graphite AB comporte quatre sites de carbone par cellule (C1- C4). Le graphite ABC est formé de trois feuillets de graphène. Le deuxième feuillet est tourné par rapport au premier de 120° autour de l'axe d'ordre 6. Le troisième feuillet est tourné par rapport au premier de -120° autour de l'axe d'ordre 6. La structure contient une cellule rhomboédrique élémentaire avec 2 sites de carbone par cellule (C1 et C2). En utilisant les vecteurs primitifs des trois types de graphite donnés dans le tableau 4.2, les sites de carbone sont rapportés dans le tableau 4.3. Dans la suite, l'angle polaire θ sera noté par rapport à la normale à la surface ($\theta = 0$ coïncide avec l'axe d'ordre 6). L'angle azimutal ϕ sera noté par rapport à la direction $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ du cristal 6H-SiC(0001), autrement dit, $\phi = 0$ correspond à la direction donnée par le vecteur $\vec{V} = \vec{a} + \vec{b}$ du cristal 6H-SiC(0001).

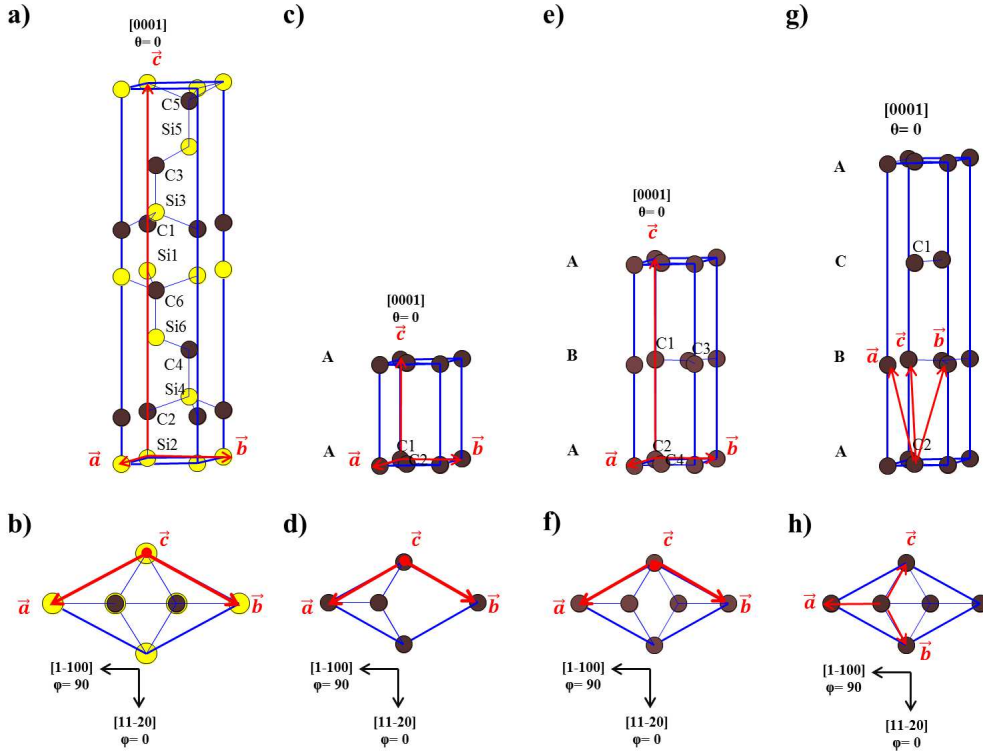


FIGURE 4.1 – La maille de cristal 6H-SiC(1000), de graphite A, de graphite AB et de graphite ABC : (a), (c), (e) et (g) vue 3D , (b), (d), (f) et (h) vue du dessus

TABLE 4.2 – Vecteurs primitifs pour les trois formes du graphite et de 6H-SiC(0001)

Vecteurs primitifs	6H-SiC			Graphene A			Graphene AB			Graphene ABC		
\vec{a}	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{-a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{c}{2}$
\vec{b}	$\frac{a}{2}$	$-\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{a}{2}$	$-\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{a}{2}$	$-\frac{a\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	$\frac{c}{2}$
\vec{c}	0	0	c	0	0	$\frac{c}{2}$	0	0	c	$\frac{-a}{2}$	$\frac{-a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{c}{2}$

TABLE 4.3 – Les sites de C et de Si de la maille de 6H-SiC(0001) et du graphène (A, AB et ABC)

	6H-SiC		Graphene A	Graphene AB	Graphene ABC
	Si	C	C	C	C
1	0	$\vec{c}/8$	0	0	0
2	$\vec{c}/2$	$\vec{c}/2 + \vec{c}/8$	$\vec{c}/2$	$(\vec{a}+2\vec{b})/3$	$(\vec{a}+\vec{b}+\vec{c})/3$
3	$(4\vec{a}+2\vec{b}+\vec{c})/6$	$(4\vec{a}+2\vec{b}+\vec{c})/6 + \vec{c}/8$	$(4\vec{a}+2\vec{b}+3\vec{c})/6$		
4	$(\vec{a}+2\vec{b}+2\vec{c})/3$	$(\vec{a}+2\vec{b}+2\vec{c})/3 + \vec{c}/8$	$(\vec{a}+2\vec{b})/3$		
5	$(\vec{a}+2\vec{b}+\vec{c})/3$	$(\vec{a}+2\vec{b}+\vec{c})/3 + \vec{c}/8$			
6	$(4\vec{a}+2\vec{b}-\vec{c})/6$	$(4\vec{a}+2\vec{b}-\vec{c})/6 + \vec{c}/8$			

3 Préparation des échantillons

Nous allons, dans le cadre de cette thèse, nous intéresser à la croissance du graphène à partir du cristal de 6H-SiC(0001)- face Si par décomposition thermique. Le substrat est nettoyé chimiquement avec du trichloréthylène, d'acétone et du méthanol. Il est ensuite introduit sous vide dans un bâti. Puis, afin d'obtenir une surface propre, l'échantillon est dégazé pendant 8h à la température de 600°C avant un recuit à haute température (1200°C). Trois échantillons « type » ont été étudiés. L'échantillon I correspond au substrat initial de carbure de silicium 6H-SiC(0001). L'échantillon II et l'échantillon III consistent tous deux en quelques feuillets de graphène sur le substrat 6H-SiC(0001) mais ils diffèrent l'un de l'autre par le nombre de feuillets de graphène. L'échantillon II est présumé être moins épais que l'échantillon III car il a été recuit moins longtemps que l'échantillon III.

3.1 Analyse structurale de la surface avec LEED et STM

Durant le recuit du cristal de 6H-SiC (0001) à 950° la surface présente une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ qui consiste en une monocouche d'un tiers d'atomes de silicium et deux tiers d'atomes de carbone à la surface du substrat 6H-SiC. Pour un recuit à une température plus élevée autour de 1200°C, une reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ se développe. Le diagramme LEED enregistré à cette température est montré dans la figure 4.2.(a). Il présente un arrangement complexe de taches de diffraction avec une symétrie d'ordre six. Ce diagramme contient des taches de diffraction intenses correspondant au substrat et au graphène et des taches de diffraction satellites correspondant aux deux périodicités $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ et (6×6) de la couche d'interface. La reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ est associée à un stade précurseur de graphitisation et est pour cela souvent appelée « couche zéro de graphène ». Cette couche est liée au substrat par des liaisons covalentes. Elle correspond à une couche d'interface ou à une couche tampon entre le substrat et la/les couche(s) de graphène. La superstructure (6×6) est attribuée à un effet de moiré dû aux contraintes épitaxiales à l'interface [7].

L'image STM représenté dans la figure 4.2.(b) montre la cartographie d'isodensité électronique de la surface de l'échantillon après graphitisation. Cette cartographie permet d'identifier en plus du contraste de symétrie hexagonale du graphène, un autre contraste plus clair de périodicité hexagonale lié aux ondulations de la couche d'interface (6×6) . Cette superstructure est observée pour la première couche de graphène formée sur l'interface reconstruite $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ (A. Ouerghi, Laboratoire de Photonique et de Nano-structures).

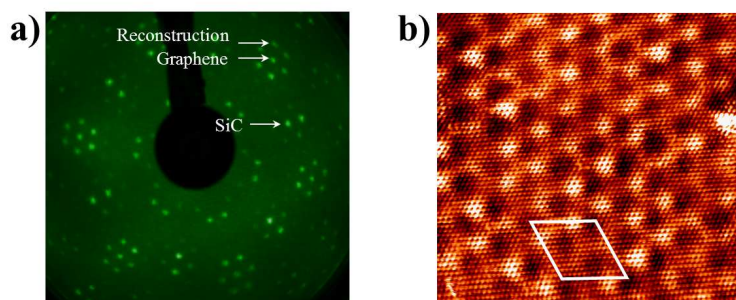


FIGURE 4.2 – (a) diagramme LEED obtenue à 140eV après graphitisation, (b) image STM après graphitisation (A. Ouerghi, LPN)

3.2 Analyse morphologique de la surface avec AFM

Les figures 4.3 (a) et (b) sont les images topographiques de la surface du cristal 6H-SiC (0001) respectivement avant et après la graphitisation. Avant la graphitisation, la surface du cristal 6H-SiC(0001) présente des marches d'une hauteur de 0,25nm, soit $c/6$ de la maille de 6H-SiC, marches régulièrement distribuées sur la surface.

Après graphitisation, la surface de 6H-SiC est perturbée par la nucléation du graphène. En effet l'image montre une surface rugueuse avec des puits car la graphitisation correspond à un effondrement de la maille du substrat : le graphène est au fond des puits [39]. L'image de phase (figure 4.3. c) permet de mieux identifier l'interface : elle apparaît en couleur claire [44].

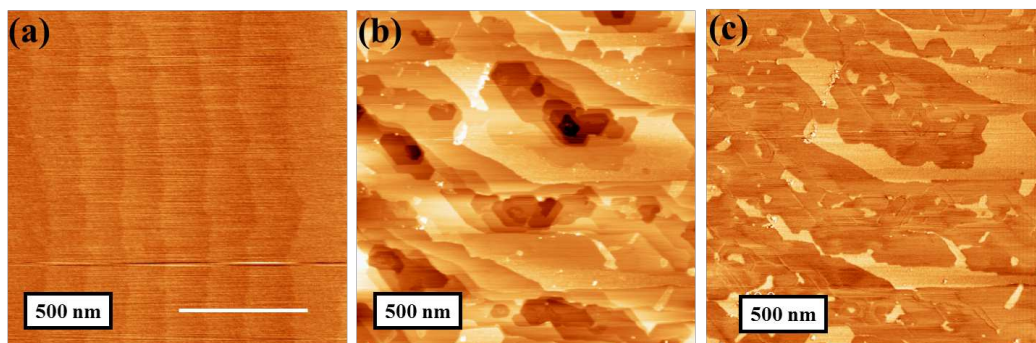


FIGURE 4.3 – Nucléation des Multi-feuillets de graphène sur le substrat de 6H-SiC (0001) à 1200°C : (a) Image AFM topographique de la surface 6H-SiC(0001) avant le recuit montrant des marches atomiques, (b) Image AFM topographique de la surface 6H-SiC(0001) après recuit montrant des puits, (c) Image AFM de phase de la surface 6H-SiC(0001) après recuit montrant l'interface de contraste clair.

4 Caractérisation par photoémission des échantillons

4.1 Analyse chimique de surface et d'interface avec XPS

Le spectre XPS général obtenu en balayant une fenêtre en énergie de liaison [0eV, 1000eV] en émission normale est présenté dans la figure 4.4 pour l'échantillon II. Le spectre montre clairement en plus des niveaux de cœur C1s, Si2s et Si2p, le niveau de cœur O1s et

une transition Auger OKLL. La contribution d'oxygène est due à la contamination de la surface due au passage à l'air de l'échantillon. Le spectre général des autres échantillons ne révèlent aucune différence autre que l'intensité relative des niveaux de cœur C1s et Si2p, caractéristique de l'état de graphitisation de l'échantillon. Notre premier objectif fut de résoudre le niveau C1s en composantes associées au substrat, au graphène, et à la couche de carbone d'interface. Les niveaux de cœur C1s et Si2p choisis pour cette étude seront traités en utilisant la procédure standard c'est à dire, une soustraction de fond dite « de Shirley » suivie d'une procédure d'ajustement (logiciel CasaXPS) pour les résolutions en composantes de Voigt.

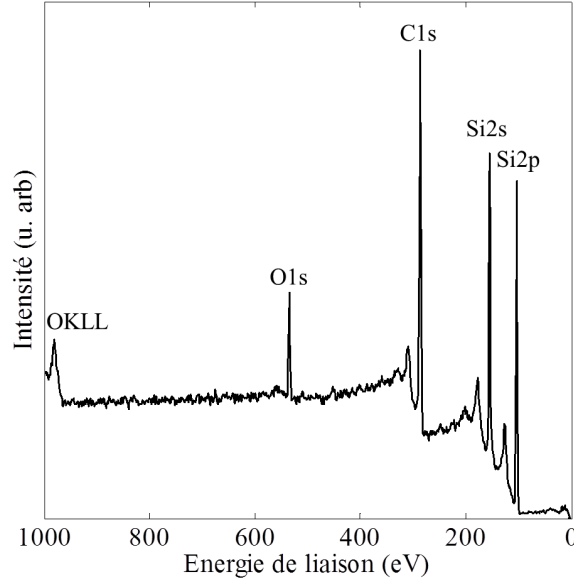


FIGURE 4.4 – Spectre XPS général de l'échantillon II

Nous avons rapporté dans la figure 4.5 les niveaux de cœur C1s pour deux angles polaires $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 30^\circ$ et pour les trois échantillons.

Pour l'échantillon I, le substrat avant le recuit, (figures 4.5 c et f) le niveau de cœur C1s présente une composante principale (B) à $283,8 \pm 0,1$ eV attribuée au substrat SiC et deux contributions (C) à $286 \pm 0,1$ eV et à $286,5 \pm 0,1$ eV (figures 4.5 c et f). Ces contributions (C) sont plus importantes à $\theta = 30^\circ$ qu'à $\theta = 0^\circ$ et donc attribuées à une contamination de surface. Dans la figure 4.5, les spectres sont normalisés par rapport à la composante C1s (B).

Pour l'échantillon II (figures 4.5 b et e) et l'échantillon III (figures 4.5 a et d), le niveau de cœur C1s montre en plus de la précédente composante à $283,8 \pm 0,1$ eV attribuée au substrat SiC trois autres composantes : la composante (G) à $284,7 \pm 0,1$ eV attribuée au Multi-feuillets de Graphène (MFG), et deux composantes (I1) et (I2), respectivement, à $285,0 \pm 0,1$ eV et à $285,8 \pm 0,1$ eV attribuées à l'interface conformément aux déplacements chimiques cités dans la référence [42]. En effet, le transfert électronique de la couche d'interface avec le substrat en raison des liaisons covalentes formées est à l'origine du déplacement chimique observé des composantes d'interface par rapport à la composante MFG. Le rapport d'intensité (I1)/(I2) est de l'ordre de 0,5 comme dans la référence [42]. La composante MFG est légèrement asymétrique en raison de son caractère semi-métallique. À l'inverse, la couche de carbone d'interface qui est liée au substrat, ne montre pratiquement pas d'asymétrie. L'intensité de la composante MFG augmente avec l'angle polaire comme

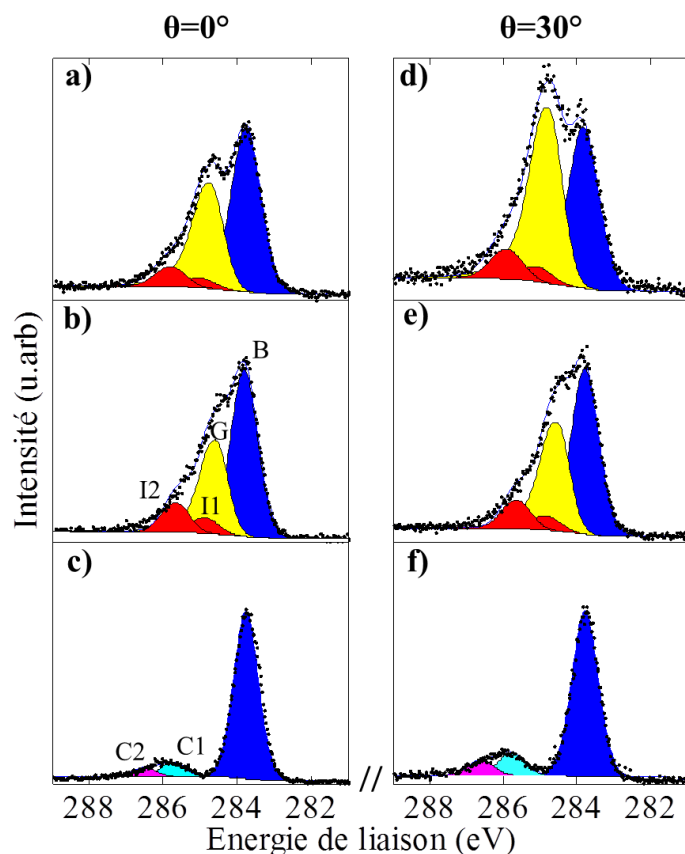


FIGURE 4.5 – Spectres XPS du niveau de cœur C1s à deux angles polaires $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 30^\circ$: (c) et (f) échantillon I, (b) et (e) échantillon II, (a) et (d) échantillon III, respectivement

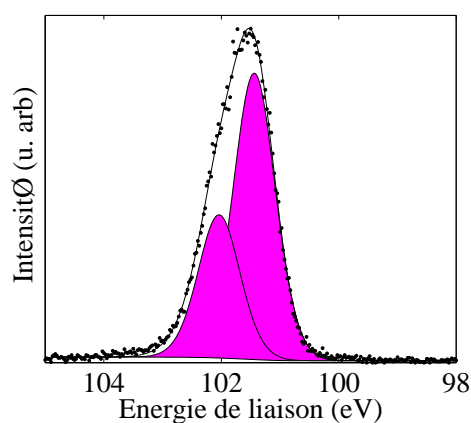


FIGURE 4.6 – Spectre XPS du niveau de cœur Si2p de l'échantillon II à la normale

attendu pour une composante de surface. La contribution de la pollution est moins présente dans le niveau de cœur C1s de l'échantillon II et III car les feuillets de graphène jouent un rôle protecteur contre la contamination. En effet, les feuillets de graphène (liaisons sp_2) sont moins réactifs que SiC (liaisons sp_3) sauf sur les bords de marche. Le niveau de cœur Si2p (Si2p_{3/2} à $101,4 \pm 0,1$ eV et Si2p_{1/2} à $102,0 \pm 0,1$ eV) est rapporté dans la figure 4.6.

Les paramètres utilisés pour l'ajustement sont consignés dans le tableau 4.4. La largeur à mi-hauteur ne varie pas de façon notable pour les composantes dans un même niveau de cœur. L'asymétrie de la composante MFG est ajustée par le paramètre A de la fonction Doniach-Sunjic.

TABLE 4.4 – Les paramètres d'ajustement des composantes XPS de substrat (B), de la couche d'interface (I₁ and I₂) et MFG (G) dans le niveau de cœur C1s et pour le niveau de cœur Si2p_{3/2} du substrat : énergie de liaison (EL) en eV, largeur à mi-hauteur (FWHM) en eV, coefficient de la fonction de Voigt (Vc), et coefficient d'asymétrie (A) de la fonction Doniach-Sunjic.

		EL	FWHM	Vc	A
Si2p _{3/2}	B	101,3	0,84	0,30	
C1s	B	283,7	0,89	0,30	
	G	284,6	0,80	0,30	1,5
	I ₁	285,6	0,89	0,30	3,0
	I ₂	284,8	0,89	0,30	3,0

Comme on peut le voir en comparant l'intensité des composantes (B) et (G) aux deux angles polaires $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 30^\circ$ (figure 4.5), le rapport d'intensité XPS montre que le film de MFG est plus épais dans l'échantillon III que dans l'échantillon II en accord avec les conditions de croissance. Toutefois, cette différence entre l'échantillon II et l'échantillon III peut avoir été amplifiée par des effets de diffraction car les spectres de la figure 4.5 ont été obtenus selon des directions cristallographiques. L'épaisseur doit être évaluée en moyennant l'intensité suivant plusieurs angles azimutaux. L'épaisseur équivalente est estimée à 1,06nm pour l'échantillon II et à 1,09nm pour l'échantillon III.

4.2 Analyse structurale de surface et d'interface par XPD

Les courbes XPD polaires (azimutales) des niveaux de cœur C1s, Si2p et O1s sont obtenues en rapportant l'aire de chaque composante des niveaux de cœur précédents en fonction de l'angle polaire (azimutale) à un angle azimutal fixe (angle polaire fixe). La plage d'angle choisie est $[-10^\circ 70^\circ]$, une plage qui permet de tracer les courbes de diffraction polaires et d'aligner au mieux la normale à l'échantillon avec l'axe de rotation azimutal. La plage des angles azimutaux est $[0^\circ 360^\circ]$, ce qui permet de voir la symétrie cristalline et d'évaluer l'importance de l'inclinaison résiduelle de l'échantillon.

4.2.1 Courbes polaires

Pour chaque position de l'échantillon, c'est-à-dire, pour chaque angle θ pour un angle azimutal donné, les niveaux de cœur Si2p, C1s et O1s ont été enregistrés en faisant tourner pas-à-pas avec un $\Delta\theta = 2^\circ$, l'échantillon II dans les deux plans (11 $\bar{2}$) et (1100) repérés, respectivement, par les angles azimutaux $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$. Ces spectres ont ensuite été résolus en composantes comme dans la section précédente. Les courbes polaires de ces composantes dans C1s (d'interface, de graphène et de 6H-SiC) et celles pour les niveaux de cœur Si2p (6H-SiC) et O1s (contamination) sont reportées en figure 4.7 a et b, respectivement, pour $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$. Dans ces courbes, le fond de la courbe de C1s (B) et Si2p (B) diminue lorsque l'angle polaire augmente comme attendu pour un substrat semi-infini, tandis qu'il augmente pour O1s (C), C1s(G), C1s(I) comme attendu pour un film mince sur substrat semi-infini. Les effets de diffraction dans les courbes polaires Si2p(B) et C1s(B) sont similaires à ceux de la référence [45].

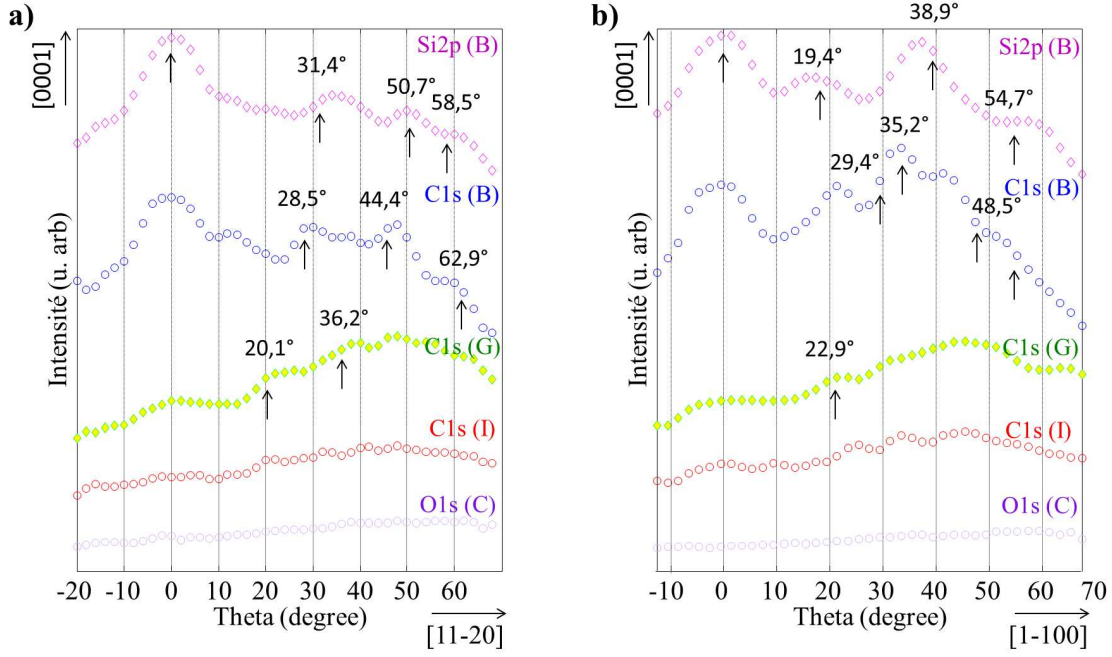


FIGURE 4.7 – Courbes polaires des composantes de substrat, de l'interface et de MFG dans le niveau de cœur C1s, du niveau de cœur Si2p de substrat, et du niveau de coeur O1s de contamination : (a) plan (1100), (b) plan (11-20)

Les plans (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) sont complètement décrits dans les figures 4.8 pour 6H-SiC et MFG avec ses trois séquences d'empilements : A, AB, ABC. La cellule élémentaire du plan (11 $\bar{2}$ 0) de 6H-SiC (en bleu sur la figure 4.8. a) contient deux séries de chacune trois atomes de Si et trois atomes de C : ([S₁, S₃, S₅, C₁, C₃, C₅] et [S₂, S₄, S₆, C₂, C₄, C₆]). Les deux séries diffèrent par leurs directions des plus proches voisins, mais elles sont symétriques l'une de l'autre, par rapport à la normale. Par conséquent, dans l'ensemble, la diffraction de plan 6H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) est symétrique par rapport à la normale. Pour MFG de séquence d'empilement de type A, il y a deux atomes de C : (C₁, C₂), avec des directions des premiers voisins différentes qui donnent un résultat cumulé symétrique du point de vue de l'XPD. De même, le MFG de séquence d'empilement AB contient deux séries de deux atomes de C ([C₁, C₃] et [C₂, C₄]) avec au final un résultat de diffraction symétrique par rapport à la normale. À l'inverse, le MFG de séquence ABC présente deux atomes de C : (C₁, C₂) avec des directions de plus proches voisins qui ne donnent pas un résultat symétrique par rapport à la normale. Cependant, en partant d'une structure ABCACB de 6H-SiC, l'empilement de MFG serait ABC ou ACB de façon aléatoire sur la surface, il serait donc difficile de les différencier en XPD car les effets de diffraction seront moyennés.

Considérons maintenant le plan (1 $\bar{1}$ 00) : il existe deux sortes de plans (1 $\bar{1}$ 00) que nous appellerons a et b pour 6H-SiC et pour MFG de séquence AB. L'organisation des atomes dans leur maille élémentaire est simple et symétrique par rapport à la normale. Le plan SiC (1 $\bar{1}$ 00) a contient une série avec deux atomes de Si et deux atomes de C [S₂, S₁, C₁, C₂]. Le plan SiC (1 $\bar{1}$ 00) b contient deux séries avec chacune deux atomes de Si et deux atomes de C par maille élémentaire [C₅, C₄, S₄, S₅] et [C₆, C₃, S₃, S₆]. De même, pour le plan MFG (1 $\bar{1}$ 00) a de séquence d'empilement AB qui contient une série avec deux atomes de C par maille élémentaire [C₁, C₂]. Le plan MFG (1 $\bar{1}$ 00) b de séquence d'empilement AB contient deux séries avec chacune deux atomes de C par maille élémentaire [C₁, C₂].

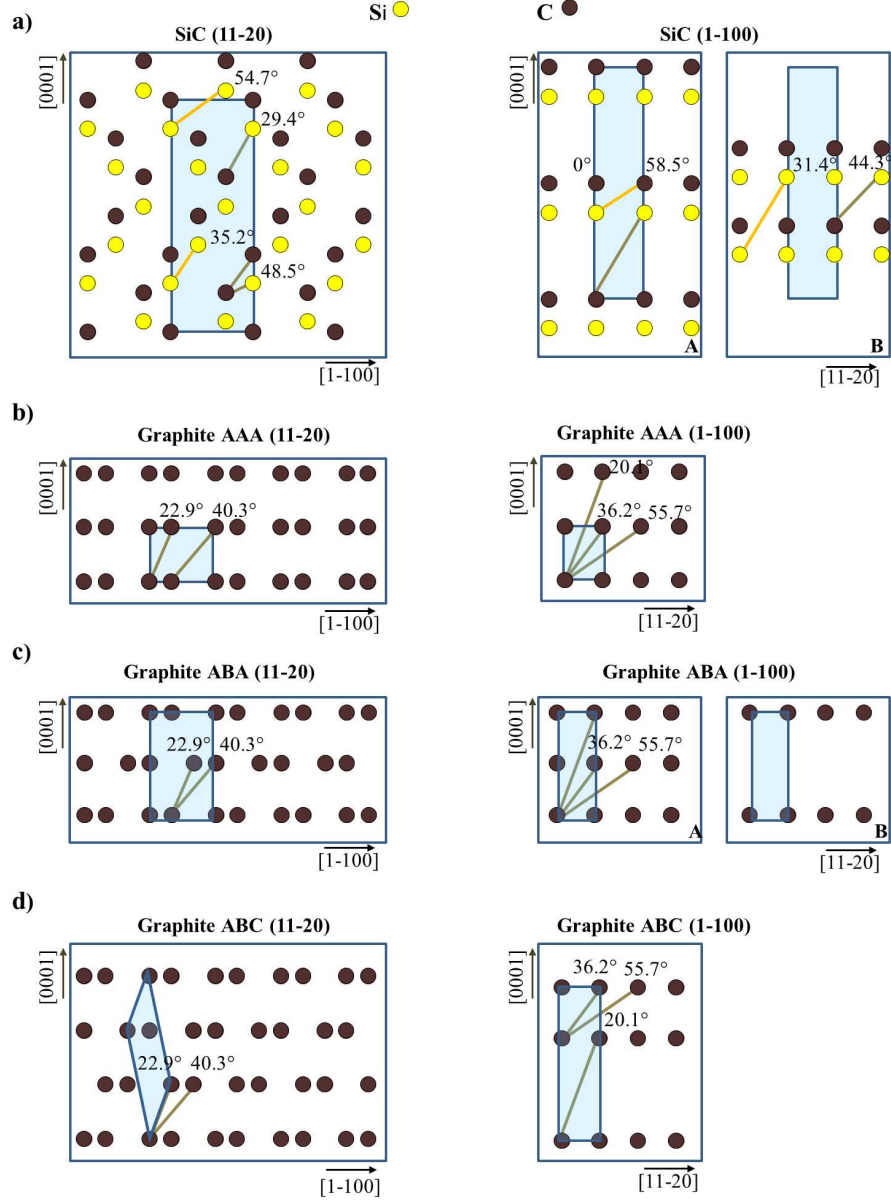


FIGURE 4.8 – Les plans $(11\bar{2}0)$ et $(1\bar{1}00)$ avec la cellule élémentaire dans le cristal : (a) 6H-SiC (0001), (b) MFG séquence d'empilement A, (c) MFG séquence d'empilement AB, (d) MFG séquence d'empilement ABC

et $[C_3, C_4]$. L'empilement des plans $(1\bar{1}00)$ pour le 6H-SiC et les MFG est abb ce qui signifie que les directions dans le plan b apparaîtront deux fois plus que ceux dans le plan a. Le plan MFG $(1\bar{1}00)$ de séquence d'empilement A contient deux séries avec un atome de C chacune par maille élémentaire (C_1 et C_2). Le plan MFG $(1\bar{1}00)$ de séquence d'empilement ABC contient une série avec deux atomes de C par maille élémentaire. Les directions principales de diffraction vers l'avant pour le 6H-SiC (0001) et les MFG sont présentées dans le tableau 4.8 et 4.9 respectivement et identifiées sur les courbes polaires de la figure 4.8. Si dans les courbes polaires expérimentales, les courbes polaires pour MFG présentent un faible effet de diffraction similaire à celui reporté dans la référence [46], ceci est dû au faible numéro atomique du carbone et à la faible épaisseur de MFG. Cependant,

quelques directions principales ont pu être identifiées à $\theta = 22,9^\circ$ dans le plan $(11\bar{2}0)$ et $\theta = 20,1^\circ$ et $\theta = 36,2^\circ$ dans le plan $(1\bar{1}00)$. Il semble aussi que la courbe polaire dans le plan $(11\bar{2}0)$ présente une autre direction de diffraction à $\theta = 40,3^\circ$. La largeur des pics de diffraction pourrait être due à la présence des ondulations nanométriques dans les feuillets de graphène avec des amplitudes et des longueurs d'onde caractéristiques et qui n'ont pas de direction privilégiée [47, 48].

4.2.2 Courbes azimutales

Dans ce paragraphe, nous reportons les résultats concernant les courbes azimutales. Ces dernières présentent l'avantage sur les courbes polaires d'avoir une profondeur d'analyse des photoélectrons constante. Les courbes azimutales permettent, entre autres, de déterminer les relations d'épitaxie dans le plan. Les courbes azimutales présentées dans les figures 4.9 ont été enregistrées en faisant tourner l'échantillon autour de sa normale, pour les angles polaires 35° et 45° , respectivement.

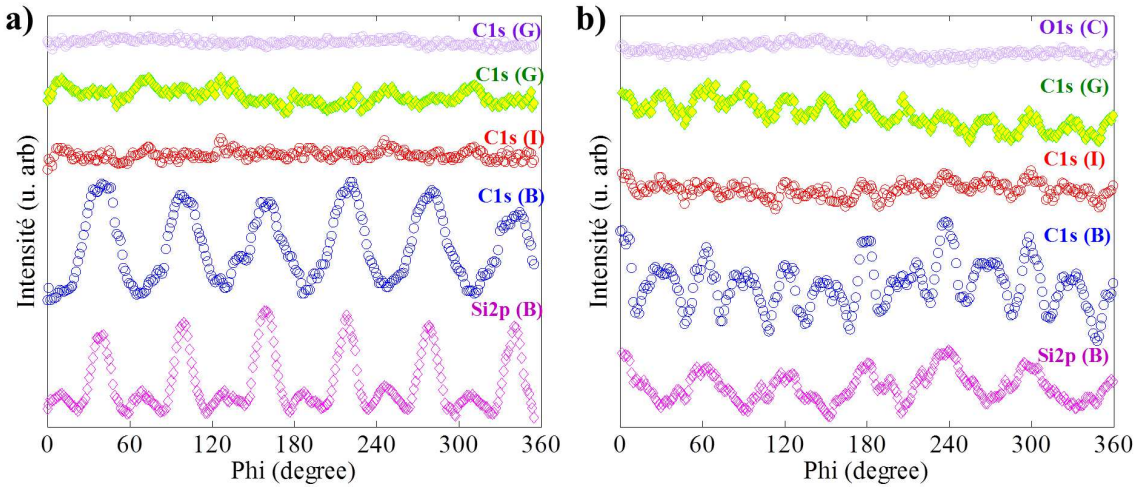


FIGURE 4.9 – Courbes azimutales des composantes C1s de substrat, de l'interface et de MFG, Si2p de substrat, et de l'O1s de contamination : (a) $\theta = 35^\circ$, (b) $\theta = 45^\circ$

De même que pour les courbes polaires, l'aire des composantes de C1s, de Si2p et d'O1s a été tracée en fonction de l'angle azimutal pour un angle polaire fixe. Dans la figure 4.9.a à l'angle polaire $\theta = 35^\circ$, les courbes azimutales des composantes C1s (B) et Si2p (B) de substrat 6H-SiC présentent la symétrie d'ordre 6 attendue avec des maxima à $[30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ]$ c'est à dire, suivant les directions $\langle 10\bar{1}6 \rangle$. Les courbes azimutales de C1s (I) et C1s (G) révèlent également une symétrie d'ordre 6 mais avec des maxima à $[0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ]$. Ces positions des maxima d'intensité sont donc tournées de 30° par rapport à celles dans les courbes du C1s (B) et Si2p (B) du substrat 6H-SiC. Les courbes azimutales enregistrées à l'angle polaire $\theta = 45^\circ$ (figure 4.9. b) pour C1s (B) et Si2p(B) présentent également une symétrie d'ordre 6 mais avec des maxima à $[30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ]$. Pour ce qui concerne C1s de MFG, la courbe azimutale présente une courbe de diffraction très modulée avec une symétrie d'ordre 12 tandis que la courbe de la composante d'interface reste de symétrie d'ordre 6 en raison de son interaction avec le substrat sous adjacent. Les effets de diffraction dans le C1s de MFG sont plus visibles sur la courbe polaire à 45° qu'à 35° car un angle polaire plus rasant favorise les photoélectrons en provenance de la surface donc du graphène. D'une manière générale, les courbes XPD

de MFG sont modulées contrairement à celles de l'oxygène de contamination de surface, qui elles ne présentent aucun effet de diffraction.

La figure 4.10 présente la position des différents atomes plus proches voisins (diffuseurs) dans un cône (vue de haut) avec une ouverture angulaire de $2,5^\circ$ autour des deux angles polaires $\theta = 35^\circ$, $\theta = 45^\circ$. Toutes les contributions des différents atomes C et Si (émetteurs) consignés dans le tableau 4.3 ont été prise en considération. Les directions des diffractions vers l'avant des photoélectrons pour les plus petites distances émetteur- diffuseur pour 6H-SiC(0001) et MFG (A, AB, ABC) sont rapportées dans le tableau 4.6 et 4.7 respectivement, pour ces deux angles polaires. Le MFG de séquence ABC devrait présenter une symétrie d'ordre trois pour l'angle polaire $\theta = 45^\circ$. Cependant, comme il a été montré dans le paragraphe précédent, une perte de polarité peut être à l'origine de la présence de deux configurations possibles ABC ou ACB de façon aléatoire sur la surface. Il convient de noter qu'il n'y a aucune différence entre les trois séquences d'empilement du graphène : il est donc impossible de les différencier en enregistrant les courbes azimutales à ces deux angles polaires et plus généralement à n'importe quel angle polaire.

A partir de la table 4.7 et la figure 4.9. b, la symétrie 12 pour la courbe XPD de MFG à $\theta = 45^\circ$ peut être expliquée comme le résultat de la combinaison de l'effet d'ouverture angulaire du détecteur et de l'ondulation des feuillets du graphène [47, 48].

Au contraire, l'interface conserve la symétrie 6 en raison de son interaction avec le substrat avec lequel il forme des liaisons covalentes. Nous pouvons aussi déduire, par comparaison entre la figure 4.9 et 4.10, la relation d'épitaxie dans le plan entre MFG et le cristal 6H-SiC(0001) qui est $[1 \bar{1} 00] \text{ MFG} \parallel [1 \bar{1} 00] \text{ 6H-SiC(0001)}$. Ce résultat est différent de celui de la référence [46] qui concerne du graphite de type HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) et présente une texture de fibre, c'est à dire des domaines orientés de façon aléatoire autour de l'axe $[0001]$.

En conclusion, la diffraction des photoélectrons est une technique qui permet de déterminer l'ordre cristallographique local dans des couches de surface. En particulier, couplée à une analyse XPS, elle permet de distinguer entre le carbone dans MFG et le carbone d'interface MFG/SiC, et cela malgré le faible numéro atomique du carbone (voir tableau 4.5). En cela, elle se distingue de la diffraction des rayons X (XRD), plus sensible que l'XPD à l'ordre cristallographique à longue portée mais moins qu'elle à la géométrie de l'environnement voisin des atomes non équivalents par leur nature ou par leur environnement chimique. Cette étude de photoémission a montré que l'interface est formée d'une couche de carbone du graphène avec un réseau hexagonal qui forme des liaisons covalentes avec le substrat.

Que ce soit dans les courbes polaires ou azimutales, des modulations dues aux interférences sont présentes. Toutefois, il est plus facile de les repérer dans les courbes azimutales que dans les courbes polaires en raison de la variation de profondeur d'analyse dans les courbes polaires. Cependant, l'analyse du fond des courbes polaires peut apporter des informations pertinentes sur le mouillage de la couche de surface : dans notre cas, MFG présente un fond qui augmente avec l'angle polaire, ce qui signifie qu'il est présent sur toute la surface et qu'il mouille donc parfaitement sur la surface de 6H-SiC (0001).

4.3 Localisation de l'oxygène : effet de la désorientation résiduelle

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à la variation du fond des courbes XPD azimutales. Pour un échantillon parfaitement aligné, c'est-à-dire dont la normale à la surface serait parfaitement alignée avec l'axe de rotation azimutale, le fond des courbes azimutales serait complètement plat. En pratique, il n'en est rien et il existe toujours une désorientation résiduelle qui fait que le fond d'une courbe azimutale oscille entre un maxima et un minima, séparés de 180° . Pour évaluer cette désorientation, il faut impérativement enre-

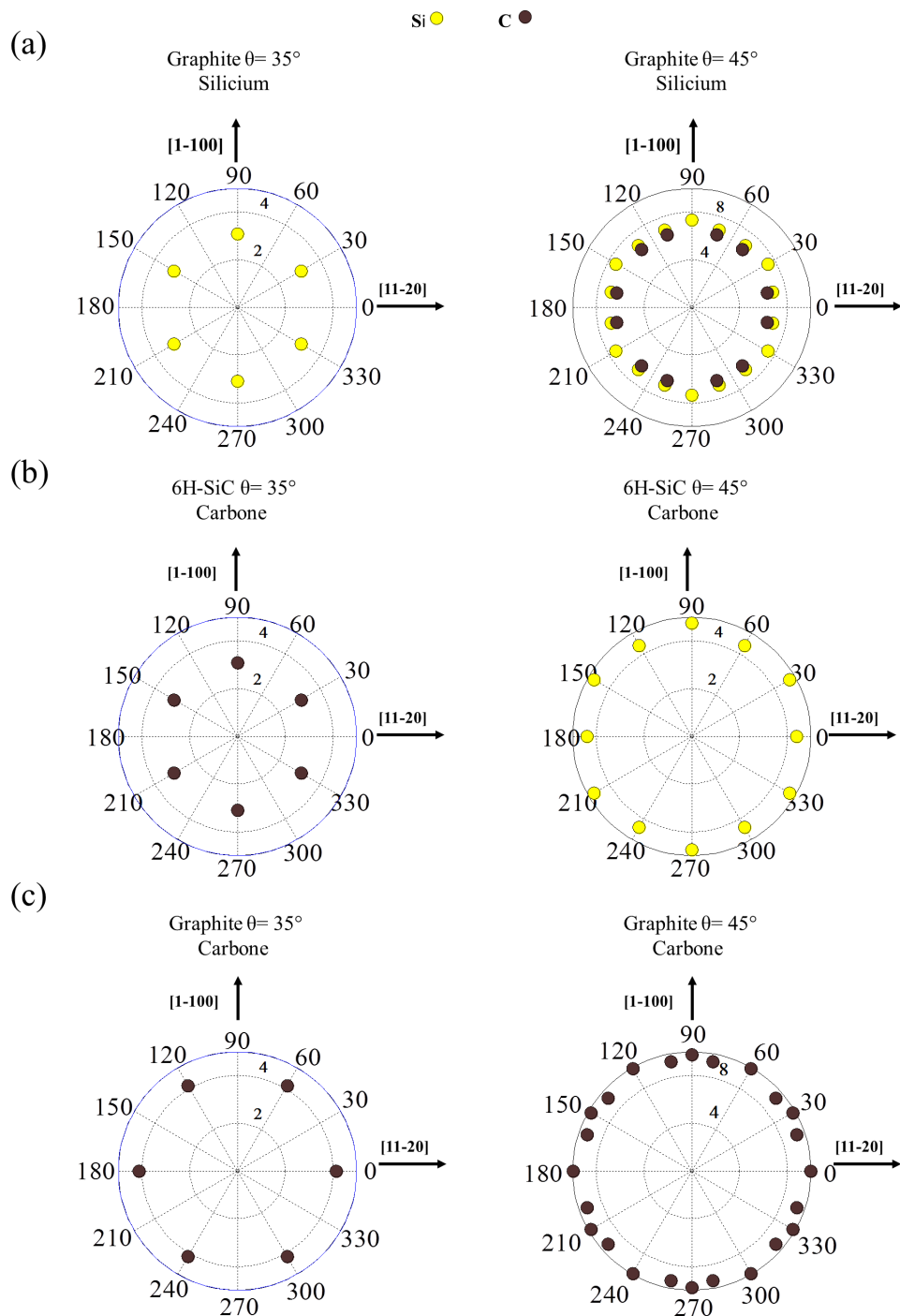


FIGURE 4.10 – Positions des diffuseurs dans le cône (vue de haut) avec une ouverture angulaire de $2,5^\circ$ dans les deux angles polaires $\theta = 35^\circ$ et $\theta = 45^\circ$: (a) et (b) pour les 6 émetteurs C de 6H-SiC (0001) ; (c) et (d) pour les 6 émetteurs Si de 6H-SiC(0001) ; (e) et (f) pour les émetteurs C de MFG (2 pour l'empilement A, 4 pour l'empilement AB et 2 pour l'empilement ABC)

gistrer les courbes azimutales sur au moins 360° . De plus, pour une même désorientation résiduelle, le comportement sera différent pour une couche mince de surface et un substrat semi-infini (cf. chapitre 1). Dans cette partie, nous utiliserons cet effet pour localiser l'oxy-

TABLE 4.5 – Paramètres de photoémission : numéro atomique M , la section efficace de photoionisation à 1486eV dans les unités de la section efficace de C1s de 13 barns et le facteur de diffusion des photoélectrons est exprimé en unités (a_0^2 / stéradian) impliquant le carré du rayon de Bohr a_0 (le rayon de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène), à $\theta = 0$ et la largeur angulaire à mi-hauteur $\Delta\theta$

Atome émetteur	M (uma)	Niveau de coeur (E_c (eV))	Section efficace Scofield	Atome diffuseur	Facteur de diffusion $(d\sigma/d\Omega)_{\theta=0}$	$\Delta\theta$ ($^\circ$)
C	12	C1s (1200)	1	C	20,05	6
Si	14	Si2p (1385)	0,817	Si	89,88	4,5
		Si2s (1335)	0,955	C	20,30	6
				Si	92,11	4
				C	20,24	6
				Si	91,55	4
O	16	O1s (950)	2,93	O	11,41	9

gène dans l'hétérostructure MFG/SiC. Dans la figure 4.9, le fond des courbes XPD de C1s (B) et Si2p (B) du substrat 6H-SiC varie en opposition de phase avec les fonds des courbes XPD de C1s (G) de MFG et de O1s (C) de contamination. Le fond de la courbe XPD d'interface C1s (I) se comporte comme celui de substrat. Dans la figure 4.9 pour l'échantillon II, l'oxygène de contamination est clairement un élément à la surface de l'échantillon. Alors que dans la figure 4.11 pour l'échantillon III, le fond de la courbe d'O1s varie en phase avec le fond des courbes C1s (B) et Si2p (B) de substrat. Nous pouvons en déduire que, dans cet échantillon III, l'oxygène a migré à travers MFG épais pour atteindre la surface du substrat 6H-SiC. De plus, en chemin, l'oxygène a perturbé l'organisation de MFG car aucune diffraction de C1s (G) n'est vue. Cette migration de l'oxygène peut être due aux conditions de croissance, au vieillissement de l'échantillon, à la génération de défauts structuraux liés à son épaisseur, etc. Une étude d'une série d'échantillons plus complète pourrait permettre de le déterminer.

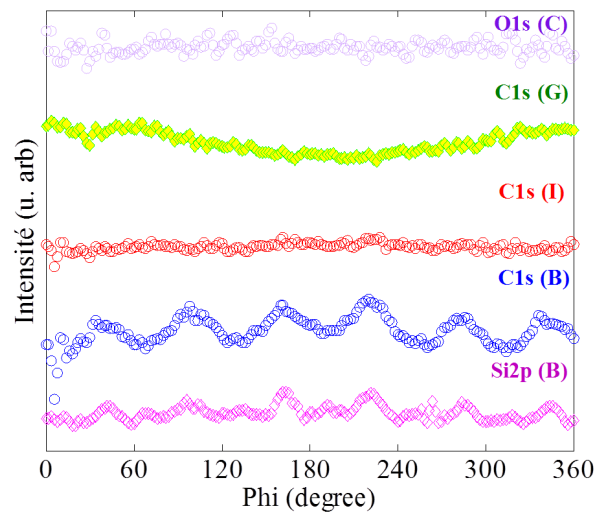


FIGURE 4.11 – Courbes azimutales des composantes C1s du substrat, de l'interface et de MFG, Si2p du substrat, et de l'O1s de contamination à $\theta = 35^\circ$

5 Découplage de MFG et SiC par l'oxygène

Notre dernière étape a porté sur l'étude des effets d'un recuit sous atmosphère d'oxygène de l'échantillon II. En effet des travaux ont montré que la couche d'interface, fortement liée au substrat, possède des propriétés différentes du graphène. Afin d'obtenir des propriétés électroniques similaires au graphène exfolié, des études ont montré la possibilité de "découpler" cette couche par réaction avec un élément chimique afin de recouvrer le caractère sp^2 de la couche d'interface. Ce découplage a été réalisé avec de nombreux éléments tels que l'or [49], le lithium [50], le silicium [14], oxygène [51], hydrogène [52], germanium [53, 54], etc.

Les niveaux de cœur C1s et Si2p ont été enregistrés après chaque étape d'un processus de recuit sous une pression de 1 bar d' O_2 . Les résultats d'XPS sont présentés dans la figure 4.12. Les intensités de tous les spectres sont normalisées sur celles des composantes de substrat C1s et Si2p de 6H-SiC. Avant recuit (en bas sur la figure 4.12), le spectre C1s est similaire à celui de la figure 4.5, à l'exception d'une composante à 286,7eV. Cette composante peut être attribuée à des contaminations de surface CO en bords de marche de MFG [55]. Le doublet de spin-orbite Si2p présente la même forme typique de la figure 4.5. Après le premier recuit (200°C), l'intensité de la composante à 286,7eV a diminué par rapport à la composante C1s(B). Le doublet Si2p reste inchangé. Après le deuxième recuit (300 °C), le niveau de cœur C1s reste inchangé, alors que le niveau de cœur Si2p présente un second doublet à 102,5eV. Ce pic a été identifié comme venant d'un oxyde mixte de type $Si_4C_{4-x}O_2$ avec $x < 2$ attribué à une liaison peroxyde O_2 [55].

Le recuit à 400 °C induit un changement plus important. Tout d'abord, un décalage de 0,8eV vers les énergies de liaison plus faibles est observé pour les deux composantes C1s(B) et Si2p (B) du substrat alors que la composante de MFG est restée inchangée en énergie de liaison (prise comme référence).

Un changement semblable a été rapporté dans des articles sur des expériences réalisées au synchrotron avec une énergie de photon plus faible, qui ont montré dans le cas de l'intercalation Li (2eV) [50], du Si (1,2eV) [14] et de H (1eV) [52]. Une autre étude réalisée aussi sur synchrotron [56] a montré que l'énergie de liaison de C1s (B) et Si2p(B) du substrat 6H-SiC change après la reconstruction de surface (3×3 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$, graphite). Le groupe a expliqué leurs résultats par la présence d'une barrière de Schottky importante entre la couche de surface et le substrat. En Particulier, la formation de graphite induit un décalage du spectre vers les hautes énergies de l'ordre de 1,1eV [56].

Ce résultat montre qu'avec une intercalation en oxygène le travail de sortie des photo-électrons de 6H-SiC reste relativement important mais plus faible que pour une interface riche en carbone.

De plus, l'allure du spectre C1s montre une composante MFG plus importante englobant les aires de MFG et d'interface du spectre précédent. Une composante à 284eV peut être identifiée comme venant du composé $Si_4C_{4-x}O_2$ qui résulte de l'oxydation de 6H-SiC (0001). Pour le niveau de cœur Si2p, le doublet à 102,5eV attribué à $Si_4C_{4-x}O_2$ augmente tandis qu'un autre doublet apparaît. Ce doublet est à 2,3eV du doublet correspondant à 6H-SiC et donc correspond à la formation de SiO_2 [55]. À 500°C, les niveaux de cœurs C1s et Si2p reviennent globalement vers une énergie de liaison proche de leur énergie initiale. Dans Si2p, la composante due à SiO_2 augmente alors que la composante due au graphène dans le niveau de cœur C1s diminue proportionnellement à celle liée à $Si_4C_{4-x}O_2$, montrant une détérioration de MFG.

La morphologie de surface a été imagée par AFM après chaque étape du processus de recuit décrit ci-dessus. Les figures 4.13. a, b, c, d et e montrent que la morphologie reste inchangée tant que le recuit est à une température inférieure à 200°C, ce qui est en accord avec les résultats XPS. A température ambiante, les images AFM montrent la présence

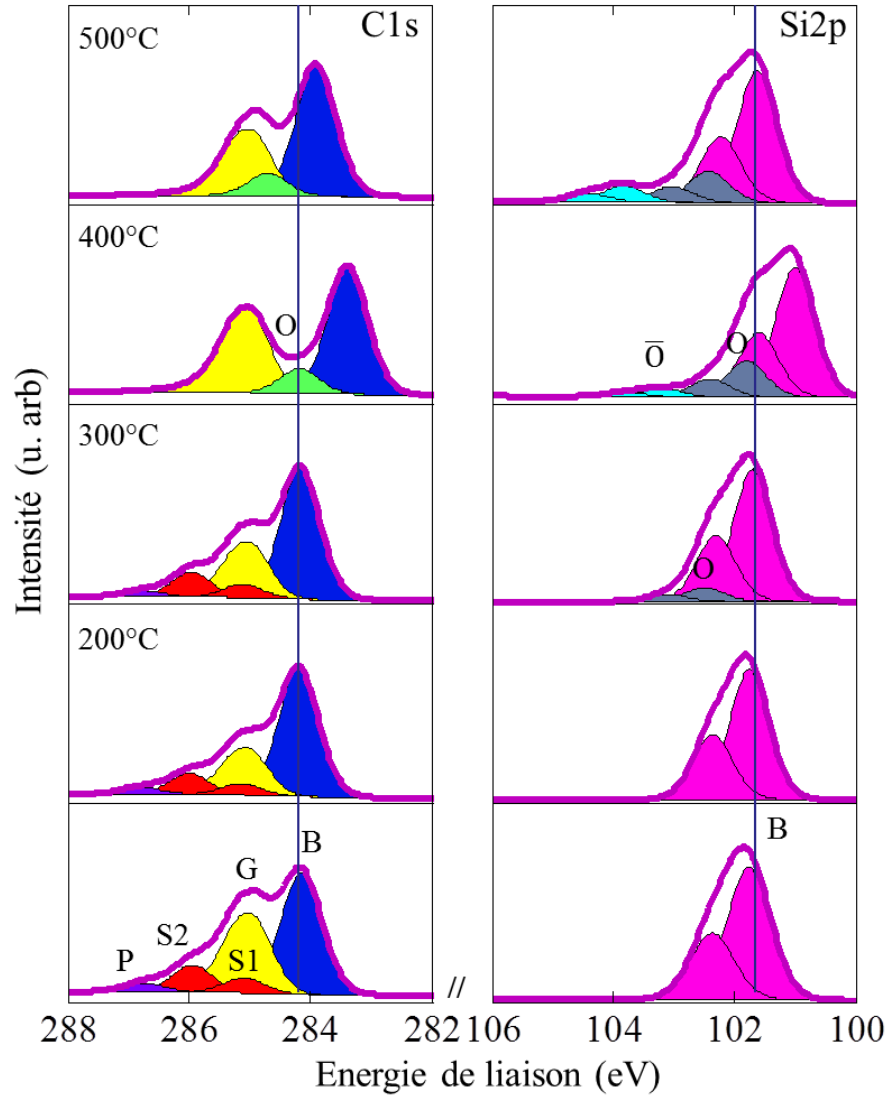


FIGURE 4.12 – Spectre XPS de niveau de cœur C1s et Si2p de l'échantillon II à la normale en fonction de la température de recuit sous pression d'O₂ (200°, 300°, 400°, 500°)

des domaines correspondant à des terrasses avec une taille typique de quelques dizaines de nanomètres. Les images de phase (figure 4.4) indiquent que ces terrasses correspondent à la couche interfaciale de carbone liée de façon covalente au substrat 6H-SiC. Après un recuit à 200°C, une légère diminution de ces terrasses est observée. Cet effet devient de plus en plus important avec l'augmentation de la température de recuit. À 400°C et 500°C les terrasses ne sont plus visibles par l'AFM (figure 4.13 d et e).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par XPS, qui montrent que l'intensité relative de carbone interfacial décroît pour un recuit à 200°C et disparaît complètement à 400°C. Ces résultats peuvent s'expliquer par un découplage de la couche interfaciale de carbone par une intercalation d'oxygène, découplage qui va finalement conduire à des réactions d'oxydation du substrat. On observe aussi une réduction des nanoparticules de

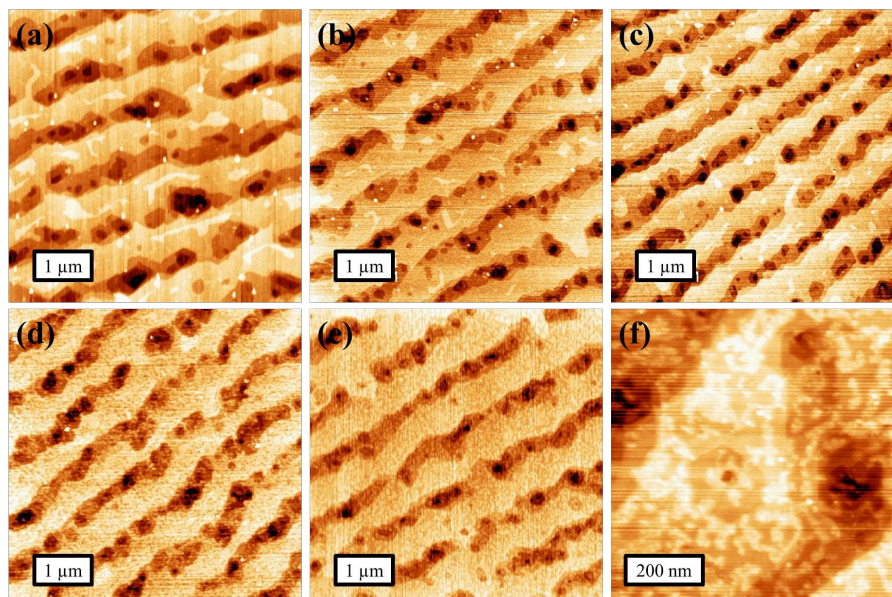


FIGURE 4.13 – Image AFM de l'échantillon II en fonction de la température de recuit : (a) avant recuit, (b) 200°, (c) 300°, (d) 400°, (e) 500°, (f) zoom de la figure 2.13. e montrant des nanostructure de carbone à la surface

carbone ayant une taille de quelques nanomètres à partir de la température de 200°C et leur disparition complète à 400°C. A cette température de 400°C, des microstructures à la surface sous forme de dendrites apparaissent. Un zoom de l'image AFM pour l'échantillon recuit à 500°C (figure 4.13.f) montre clairement cette morphologie.

En résumé, à partir de 200°C, l'oxygène interagit avec les nanostructures de carbone qui se trouvent en surface. A partir de 400°C, l'oxygène découple MFG de son substrat par l'oxydation de ce dernier et rogne les feuillets de graphène par leurs bords engendrant la formation de composés CO volatile.

6 Conclusion

Cette étude de photoémission (complétée par de l'imagerie AFM et STM, et des mesures de diffraction LEED) a permis une meilleure compréhension de la morphologie et la physicochimie de l'hétérostructure MFG/6H-SiC(0001). Le recuit du substrat 6H-SiC(0001) à haute température induit une sublimation du silicium et une réorganisation des atomes de carbone de surface. La première couche de carbone s'organise en formant des liaisons covalentes avec le substrat. Les couches suivantes de graphène se forment sur cette couche d'interface. Bien que faiblement liées entre elles, elles conservent le souvenir de leur organisation initiale car leur croissance s'est faite par l'effondrement de la maille du cristal 6H-SiC(0001).

L'étude XPS a permis de distinguer le carbone du substrat 6H-SiC, de l'interface et dans MFG. L'étude XPD a montré que la couche interfaciale a le même ordre local que les MFG avec une symétrie d'ordre six. La relation épitaxiale entre MFG et le substrat est $[1 \bar{1} 00] \text{ MFG} \parallel [1 \bar{1} 00] \text{ 6H-SiC(0001)}$. L'étude du fond des courbes polaires et azimutales a permis de montrer que la couche MFG mouille bien la surface du cristal 6H-SiC grâce la couche d'interface qui forme des liaisons covalentes avec le substrat. En outre, l'étude de la désorientation résiduelle sur le fond des courbes azimutales nous a permis d'identifier la localisation de l'oxygène et de montrer sa migration vers l'interface lors d'un recuit.

Il serait intéressant de refaire cette étude pour l'obtention de MFG par graphitisation à partir d'une face SiC(000 $\bar{1}$) [40] ou 3C-SiC(001) [36,37].

Pour finir, l'hétérostructure MFG/SiC a été recuite sous oxygène pour montrer l'effet du découplage lié à une exposition directe de l'hétérostructure à l'oxygène. Cet effet a été étudié par XPS et par AFM. Nous avons trouvé une totale cohérence entre les résultats AFM et XPS : l'oxygène migre vers l'interface et découple MFG de son substrat en réagissant avec ce dernier en formant l'oxyde natif SiO₂ et l'oxyde mixte Si₄C_{4-x}O₂ avec $x < 2$. Au-delà de 400°, l'oxygène érode MFG. Dans le cas de l'oxygène, le processus n'est pas réversible.

TABLE 4.6: Courbes azimutales de 6H-SiC(0001) : émetteur (E) - diffuseur (D), directions ([i j k]), l'angle azimutale (ϕ en deg) et distances (d en Å). La direction [i j k] représente le vecteur \vec{V} qui lié l'émetteur E au diffuseur D, donnée par : $\vec{V} = i\vec{a} + j\vec{b} + k\vec{c}$.

6H-SiC(0001)									
silicium					carbone				
E	D	[i j k]	ϕ	d	E	D	[i j k]	ϕ	d
$\theta = 35^\circ \pm 3$									
S _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[2 4 1]	150,00	3,08	C _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[2 4 1]	150,00	3,08
S _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[2 2 1]	90,00	3,08	C _{2,4,6}	C _{4,6,1}	[2 2 1]	90,00	3,08
S _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[4 2 1]	30,00	3,08	C _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[4 2 1]	30,00	3,08
S _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[2 4 1]	-30,00	3,08	C _{2,4,6}	C _{4,6,1}	[2 4 1]	-30,00	3,08
S _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[2 2 1]	-90,00	3,08	C _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[2 2 1]	-90,00	3,08
S _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[4 2 1]	150,00	3,08	C _{4,6,2}	C _{6,1,4}	[4 2 1]	-150,00	3,08
$\theta = 45^\circ \pm 3$									
Si _{1,5}	C _{3,2}	[32 40 7]	169,10	6,45	C _{5,6}	Si _{4,3}	[0 24 5]	120,00	4,40
Si _{1,5}	C _{3,2}	[8 40 7]	130,89	6,45	C _{5,6}	Si _{4,3}	[24 0 5]	60,00	4,40
Si _{1,5}	C _{3,2}	[40 8 7]	49,11	6,45	C _{5,6}	Si _{4,3}	[24 24 0]	0,00	4,40
Si _{1,5}	C _{3,2}	[40 32 7]	10,89	6,45	C _{5,6}	Si _{4,3}	[0 24 5]	-60,00	4,40
Si _{1,5}	C _{3,2}	[8 32 7]	-70,89	6,45	C _{5,6}	Si _{4,3}	[24 0 5]	-120,00	4,40
Si _{1,5}	C _{3,2}	[32 8 7]	-109,11	6,45	C _{5,6}	Si _{4,3}	[24 24 5]	-180,00	4,40
Si _{2,6}	C _{4,1}	[40 32 7]	-169,10	6,45	C _{1,3}	Si _{5,2}	[16 32 5]	150,00	4,75
Si _{2,6}	C _{4,1}	[40 8 7]	-130,89	6,45	C _{1,3}	Si _{5,2}	[32 16 5]	30,00	4,75
Si _{2,6}	C _{4,1}	[8 40 7]	-49,11	6,45	C _{1,3}	Si _{5,2}	[16 16 5]	-90,00	4,75
Si _{2,6}	C _{4,1}	[32 40 7]	-10,89	6,45	C _{2,4}	Si _{6,1}	[32 16 5]	-150,00	4,75
Si _{2,6}	C _{4,1}	[32 8 7]	70,89	6,45	C _{2,4}	Si _{6,1}	[16 32 5]	-30,00	4,75
Si _{2,6}	C _{4,1}	[8 32 7]	109,11	6,45	C _{2,4}	Si _{6,1}	[16 16 5]	90,00	4,75
Si _{1,3}	Si _{5,2}	[5 4 1]	169,10	6,89					
Si _{1,3}	Si _{5,2}	[5 1 1]	130,89	6,89					
Si _{1,3}	Si _{5,2}	[1 5 1]	49,11	6,89					
Si _{1,3}	Si _{5,2}	[4 5 1]	10,89	6,89					
Si _{1,3}	Si _{5,2}	[4 1 1]	-70,89	6,89					
Si _{1,3}	Si _{5,2}	[1 4 1]	-109,11	6,89					
Si _{2,4}	Si _{6,1}	[4 5 1]	-169,10	6,89					
Si _{2,4}	Si _{6,1}	[1 5 1]	-130,89	6,89					
Si _{2,4}	Si _{6,1}	[5 1 1]	-49,11	6,89					
Si _{2,4}	Si _{6,1}	[5 4 1]	-10,89	6,89					
Si _{2,4}	Si _{6,1}	[1 4 1]	70,89	6,89					
Si _{2,4}	Si _{6,1}	[4 1 1]	109,11	6,89					
Si _{5,6}	Si _{4,3}	[3 6 1]	-150,00	7,34					
Si _{5,6}	Si _{4,3}	[3 3 1]	-90,00	7,34					
Si _{5,6}	Si _{4,3}	[6 3 1]	-30,00	7,34					
Si _{5,6}	Si _{4,3}	[3 6 1]	30,00	7,34					
Si _{5,6}	Si _{4,3}	[3 3 1]	90,00	7,34					
Si _{5,6}	Si _{4,3}	[6 3 1]	150,00	7,34					

 TABLE 4.7: Courbes azimutales de MFG pour les trois types d'empilements (A, AB et ABC) : émetteur (E) - diffuseur (D), directions ([i j k]), l'angle azimutale (ϕ en deg) et distances (d en Å). La direction [i j k] représente le vecteur \vec{V} qui lié l'émetteur E au diffuseur D, donnée par : $\vec{V} = i\vec{a} + j\vec{b} + k\vec{c}$.

MFG									
carbone									
A			AB			ABC			
E	D	[i j k]	E	D	[i j k]	E	D	[i j k]	θ d
$\theta = 35^\circ \pm 3$									
C _{1,2}	C _{1,2}	[0 1 1]	C _{1,2}	C _{2,1}	[0 2 1]	C ₁	C ₂	[1 0 0]	120,00 4,15
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 0 1]	C _{1,2}	C _{2,1}	[2 0 1]	C ₁	C ₂	[2 2 1]	60,00 4,15
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 1 1]	C _{1,2}	C _{2,1}	[2 2 1]	C ₁	C ₂	[0 1 0]	0,00 4,15
C _{1,2}	C _{1,2}	[0 1 1]	C _{1,2}	C _{2,1}	[0 2 1]	C ₁	C ₂	[1 2 2]	-60,00 4,15
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 0 1]	C _{1,2}	C _{2,1}	[2 0 1]	C ₁	C ₂	[0 0 1]	-120,00 4,15
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 1 1]	C _{1,2}	C _{2,1}	[2 2 1]	C ₁	C ₂	[2 1 4]	-180,00 4,15
$\theta = 45^\circ \pm 3$									
C _{1,2}	C _{1,2}	[2 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[2 3 1]	C ₂	C ₁	[10 1 5]	160,89 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[1 3 1]	C ₂	C ₁	[5 4 7]	139,11 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 1 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 1 1]	C ₂	C ₁	[7 4 5]	40,89 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 2 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 2 1]	C ₂	C ₁	[3 1 2]	19,11 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 2 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[1 2 1]	C ₂	C ₁	[5 1 2]	-79,11 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[2 1 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[2 1 1]	C ₂	C ₁	[2 1 5]	-100,89 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[2 1 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 2 1]	C ₂	C ₁	[5 1 10]	-160,89 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 1 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 1 1]	C ₂	C ₁	[1 0 3]	-139,11 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[1 3 1]	C ₂	C ₁	[3 0 1]	-40,89 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[2 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[2 3 1]	C ₂	C ₁	[2 1 3]	-19,11 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[2 1 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[2 1 1]	C ₂	C ₁	[2 5 1]	79,11 9,33
C _{1,2}	C _{1,2}	[1 2 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[1 2 1]	C ₂	C ₁	[1 5 2]	100,89 9,33
C ₁	C ₂	[5 10 6]	C _{1,4}	C _{3,2}	[5 10 3]	C ₁	C ₂	[7 3 2]	150,00 9,75
C ₁	C ₂	[5 10 6]	C _{1,4}	C _{3,2}	[5 10 3]	C ₁	C ₂	[31 1 14]	30,00 9,75
C ₁	C ₂	[5 5 6]	C _{1,4}	C _{3,2}	[5 5 3]	C ₁	C ₂	[11 4 11]	-90,00 9,75
C ₂	C ₁	[5 10 6]	C _{2,3}	C _{4,1}	[5 10 3]	C _{1,2}	C _{1,2}	[3 7 2]	-30,00 9,75
C ₂	C ₁	[5 10 6]	C _{2,3}	C _{4,1}	[5 10 3]	C _{1,2}	C _{1,2}	[19 11 26]	-150,00 9,75
C ₂	C ₁	[5 5 6]	C _{2,3}	C _{4,1}	[5 5 3]	C _{1,2}	C _{1,2}	[1 16 1]	90,00 9,75
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 3 1]	C ₂	C ₁	[7 2 11]	180,00 9,96
C _{1,2}	C _{1,2}	[0 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[0 3 1]	C ₂	C ₁	[4 5 5]	120,00 9,96
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 0 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 0 1]	C ₂	C ₁	[5 5 4]	60,00 9,96
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 3 1]	C ₂	C ₁	[11 2 7]	0,00 9,96
C _{1,2}	C _{1,2}	[0 3 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[0 3 1]	C ₂	C ₁	[8 1 1]	-60,00 9,96
C _{1,2}	C _{1,2}	[3 0 2]	C _{1,2,3,4}	C _{1,2,3,4}	[3 0 1]	C ₂	C ₁	[1 1 8]	-120,00 9,96

TABLE 4.8: Courbes polaires de 6H-SiC(0001) : émetteur (E) - diffuseur (D), directions ([i j k]), l'angle polaire (θ en deg) et distances (d en Å). La direction [i j k] représente le vecteur \vec{V} qui lié l'émetteur E au diffuseur D, donnée par : $\vec{V} = i\vec{a} + j\vec{b} + k\vec{c}$.

6H-SiC(0001)									
silicium					carbone				
E	D	[i j k]	θ	d	E	D	[i j k]	θ	d
normale									
S _{1,2,3,4,5,6}	C _{1,2,3,4,5,6}	[0 0 1]	0,00	1,89	C _{5,6}	S _{4,3}	[0 0 1]	0,00	3,15
$\phi = 0^\circ$									
S _{1,2,3,4,5,6}	C _{1,2,3,4,5,6}	[8 8 1]	58,47	3,61	C _{5,6}	S _{4,3}	[24 24 5]	44,34	4,41
S _{5,6}	S _{4,3}	[3 3 1]	31,44	5,91	C _{5,6}	C _{4,3}	[3 3 1]	31,44	5,91
S _{1,2,5,6}	C _{1,2,5,6}	[16 16 1]	72,95	6,44	C _{1,2}	S _{2,1}	[8 8 3]	28,52	6,45
$\phi = 180^\circ$									
S _{1,2,3,4,5,6}	C _{1,2,3,4,5,6}	[8 8 1]	58,47	3,61	C _{5,6}	S _{4,3}	[24 24 5]	44,34	4,41
S _{5,6}	S _{4,3}	[3 3 1]	31,44	5,91	C _{5,6}	C _{4,3}	[3 3 1]	31,44	5,91
S _{1,2,5,6}	C _{1,2,5,6}	[16 16 1]	72,95	6,44	C _{1,2}	S _{2,1}	[8 8 3]	28,52	6,45
$\phi = -90^\circ$									
S _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[2 2 1]	35,22	3,08	C _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[8 8 1]	70,50	1,89
S _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[8 8 7]	21,97	4,75	C _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[2 2 1]	35,22	3,08
S _{2,4}	S _{6,1}	[1 1 1]	19,44	5,34	C _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[16 16 1]	79,96	3,62
S _{2,4,6}	C _{4,6,1}	[16 16 7]	38,90	5,66	C _{2,4}	S _{6,1}	[8 8 5]	29,45	3,62
S _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[4 4 1]	54,69	4,36	C _{2,4,6}	C _{4,6,1}	[4 4 1]	54,69	4,36
S _{1,2,3,4,5,6}	C _{1,2,3,4,5,6}	[8 8 1]	70,50	5,66	C _{2,4}	S _{6,1}	[16 16 5]	48,48	4,75
					C _{2,4}	C _{6,1}	[1 1 1]	19,44	5,34
					C _{3,6}	S _{4,5}	[8 8 9]	17,42	5,94
$\phi = 90^\circ$									
S _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[2 2 1]	35,22	3,08	C _{2,4,6}	S _{4,6,1}	[8 8 1]	70,50	1,89
S _{2,4,6}	C _{4,6,1}	[8 8 7]	21,97	4,75	C _{2,4,6}	C _{4,6,1}	[2 2 1]	35,22	3,08
S _{1,3}	S _{5,2}	[1 1 1]	19,44	5,34	C _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[16 16 1]	79,96	3,62
S _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[16 16 7]	38,90	5,66	C _{1,3}	S _{5,2}	[8 8 5]	29,45	3,62
S _{1,3,5}	S _{3,5,2}	[4 4 1]	54,69	4,36	C _{1,3,5}	C _{3,5,2}	[4 4 1]	54,69	4,36
S _{1,2,3,4,5,6}	C _{1,2,3,4,5,6}	[8 8 1]	70,50	5,66	C _{2,4}	S _{6,1}	[16 16 5]	48,48	4,75
					C _{1,3}	C _{5,2}	[1 1 1]	19,44	5,34
					C _{4,5}	S _{3,6}	[8 8 9]	17,42	5,94

TABLE 4.9: Courbes polaires de MFG pour les trois types d'empilements (A, AB et ABC) : émetteur (E) - diffuseur (D), directions ([i j k]), l'angle polaire (θ en deg) et distances (d en Å). La direction [i j k] représente le vecteur \vec{V} qui lie l'émetteur E au diffuseur D, donnée par : $\vec{V} = i\vec{a} + j\vec{b} + k\vec{c}$.

MFG											
carbone											
A			AB			ABC					
E	D	[i j k]	E	D	[i j k]	E	D	[i j k]	θ	d	
normale											
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[0 0 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[0 0 1]	C_1	C_2	[1 1 1]	0,00	3,35	
$\phi = 0^\circ$											
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[2 2 1]	C_1	C_2	[4 1 2]	36,26	4,15	
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[2 2 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[4 4 1]	C_1	C_2	[7 1 5]	55,72	5,94	
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 2]	$C_{1,2,3,4}$	$C_{1,2,3,4}$	[1 1 1]	C_2	C_1	[5 2 1]	20,14	7,13	
$\phi = 180^\circ$											
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[2 2 1]	C_1	C_2	[2 1 4]	36,26	4,15	
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[2 2 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[4 4 1]	C_1	C_2	[5 1 7]	55,72	5,94	
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 2]	$C_{1,2,3,4}$	$C_{1,2,3,4}$	[1 1 1]	C_2	C_1	[1 2 5]	20,14	7,13	
$\phi = -90^\circ$											
C_2	C_1	[1 1 3]	$C_{1,3,4}$	$C_{3,4,2}$	[2 2 3]	C_2	C_1	[2 1 0]	22,95	3,64	
C_1	C_2	[2 2 3]	$C_{2,3,4}$	$C_{4,1,3}$	[4 4 3]	$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[5 1 5]	40,27	4,39	
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[2 2 1]	C_1	C_2	[2 1 2]	51,80	5,41	
C_2	C_1	[4 4 3]	$C_{1,3,4}$	$C_{3,4,2}$	[8 8 3]	C_2	C_1	[7 5 7]	59,44	6,59	
C_2	C_1	[1 1 6]	$C_{2,3}$	$C_{3,1}$	[1 1 3]	$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[7 4 7]	11,96	6,84	
$\phi = 90^\circ$											
C_2	C_1	[1 1 3]	$C_{2,3,4}$	$C_{4,1,3}$	[2 2 3]	$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[0 1 2]	22,95	3,64	
C_1	C_2	[2 2 3]	$C_{1,3,4}$	$C_{3,4,2}$	[4 4 3]	C_2	C_1	[1 7 1]	40,27	4,39	
$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 1]	$C_{1,2}$	$C_{2,1}$	[2 2 1]	C_1	C_2	[0 1 0]	51,80	5,41	
C_2	C_1	[4 4 3]	$C_{2,3,4}$	$C_{4,1,3}$	[8 8 3]	$C_{1,2}$	$C_{1,2}$	[1 1 1]	59,44	6,59	
C_2	C_1	[1 1 6]	$C_{1,3}$	$C_{4,2}$	[1 1 3]	C_1	C_2	[5 8 5]	11,96	6,84	

Bibliographie

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Review of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [3] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, *Nature Photonics* **4**, 611 (2010).
- [4] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, P. L. McEuen, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **25**, 2558 (2007).
- [5] K. Min and N. R. Aluru, *Applied Physics Letters* **98**, 013113 (2011).
- [6] V. Ilyasov, B. Meshi, A. Ryzhkin, I. Ershov, I. Nikiforov, A. Ilyasov. *Journal of Modern Physics* **2**, 1120 (2011).
- [7] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, L. Magaud, *Physical Review B* **77**, 235412 (2008).
- [8] J. Hass, R. Feng, J.E. Millan-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P. N. First, C. Berger, W. A. de Heer, E. H. Conrad, *Phys. Rev. B* **75**, 214109 (2007).
- [9] D. A. Siegel, S. Y. Zhou, F. El Gabaly, A. K. Schmid, K. F. McCarty, A. Lanzara, *Physical Review B* **80**, 241407 (2009).
- [10] H. Hibino, S. Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase, H. Yamaguchi, *Physical Review B* **80**, 085406 (2009).
- [11] L. B. Biedermann, M. L. Bolen, M. A. Capano, D. Zemlyanov, R. G. Reifengerger, *Physical Review B* **79**, 125411 (2009).
- [12] G. F. Sun, J. F. Jia, Q. K. Xue, L. Li, *Nanotechnology* **20**, 355701 (2009).
- [13] H-G. Jee, K-H. Jin, J-H. Han, H-N. Hwang, S-H. Jhi, Y. D. Kim, C-C. Hwang, *Physical Review B* **84**, 075457 (2011).
- [14] C. Xia, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L. I. Johansson, C. Virojanadara, *Physical Review B* **85**, 045418 (2012).
- [15] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke. *J.Phys.D : Appl.Phys* **43**, 374009 (2010).
- [16] J. Krupka, W. Strupinski, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **96**, 082101 (2010).
- [17] P. R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- [18] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Physics - Uspekhi* **51**, 744 (2008).
- [19] J. F. Tia, L. A. Jauregui, G. Lopez, H. Cao, Y. P. Chen, *Appl. Physics Letters* **96**, 263110 (2010).
- [20] Y. Zhang, Y.-W Tan, H. L. Stormer, P. Kim *Nature* **438**, 201 (2005).
- [21] Y. G. Semenov, J. M. Zavada, K. W. Kim, *Applied Physics Letters* **97**, 013106 (2010).

- [22] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, *Carbon* **48**, 2127 (2010).
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [24] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet, *Surface Science* **603**, 1841 (2009).
- [25] C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux and A. Penicaud, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 15802 (2008).
- [26] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19912 (2004).
- [27] S. Park, R. Ruoff, *Nature Nanotechnology* **4**, 217 (2009).
- [28] E. Moreau, S. Godey, F. J. Ferrer, D. Vignaud, X. Wallart, J. Avila, M. C. Asensio, F. Bournel, and J.J. Gallet, *Applied Physics Letters* **97**, 241907 (2010).
- [29] J. J. Berzelius, *Ann. Phys. Lpz.* **1**, 169 (1824).
- [30] B. W. Frazier, *J. Franklin Inst.*, 287 (1893).
- [31] L. S. Ramsdell, *Am. Mineralogist* **32**, 64 (1947).
- [32] H. Jagodzinski, *Acta. Cryst* **2**, 201 (1949).
- [33] A. A. Lebedev, *Semiconductor Science and Technology* **21**, 17 (2006).
- [34] W. J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensel (2004), *Silicon Carbide : recent major advance*, Germany : Springer, ISBN : 3-540-40458-9.
- [35] A. Ouerghi, M. G. Silly, M. Marangolo, C. Mathieu, M. Eddrief, M. Picher, F. Sirotti, S. El Moussaoui, R. Belkhou, *ACS Nano* in press (2012).
- [36] A. Ouerghi, A. Kahouli, D. Lucot, M. Portail, L. Travers, J. Gierak, J. Penuelas, P. Jegou, A. Shukla, T. Chassagne, M. Zielinski, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 191910 (2010).
- [37] A. Ouerghi, M. Ridene, A. Balan, R. Belkhou, A. Barbier, N. Gogneau, M. Portail, A. Michon, S. Latil, P. Jegou, A. Shukla, *Phys. Rev. B* **83**, 205429 (2011).
- [38] G. Gu, S. Nie, R. M. Feenstra, R. P. Devaty W. J. Choyke, W. K. Chan, M. G. Kane, *Applied Physics Letters* **90**, 253507 (2007).
- [39] J. B. Hannon, R. M. Tromp, *Physical Review B*, 241404 (2008).
- [40] L. N. Srivastava, G. He, R. M. Feenstra, P. J. Fisher, *Physical Review B* **82**, 235406 (2010).
- [41] N. Srivastava, G. He, Luxmi, P. C. Mende, R. M. Feenstra, Y. Sun, *Journal of Physics D : Applied Physics* **45**, 154001 (2012).
- [42] K.V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, and L. Ley, *Phys. Rev. B* **77**, 155303 (2008).
- [43] U. Starke, C. Riedl, *Condens Matter* **21**, 134016 (2009).
- [44] F. J. Ferrer, E. Moreau, D. Vignaud, D. Deresmes, S. Godey, X. Wallart, *Applied Physics* **109**, 054307 (2011).
- [45] L. Simon, J.L. Bischoff, and Kubler, *Physical Review B* **60**, 11653 (1999).
- [46] O. M. Kuttel, R. G. Agostino, R. Fasel, J. Osterwalder, L. Schlapbach, *Surface Science* **312**, 131 (1994).
- [47] U. Bangert, M. H. Gass, A. L. Bleloch, R. R. Nair, A. K. Geim, *Physica status solidi (a)* **206**, 1117 (2009).
- [48] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007).

- [49] B. Premlal, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, D. Casterman, M. M. De Souza, L. Simon, *Applied Physics Letters* **94**, 263115 (2009).
- [50] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, and L. I. Johansson, *Phys Rev. B* **82**, 205402 (2010).
- [51] S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer, and J. Yurkas, *Physical Review B* **82**, 041411 (2010).
- [52] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, *Physical Review Letters* **103**, 246804 (2009).
- [53] K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, *Physical Review B* **84**, 125423 (2011).
- [54] L. Kubler, K. Aït-Mansour, M. Diani, D. Dentel, J.-L. Bischoff, M. Derivaz, *Physical Review B* **72**, 115319 (2005).
- [55] B. Hornetz, H.-J. Michel and J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 767 (1995).
- [56] Th. Seyller, K. V. Emtsev, F. Speck, K.-Y. Gao, L. Ley, *Applied Physics Letters* **88**, 242103 (2006).

Chapitre 5

Etude du système InP sur SrTiO₃(001)

Sommaire

1	Hétérostructure InP sur SrTiO₃	120
1.1	Phosphure d'indium	121
1.2	Titanate de strontium	121
1.3	Structure « modèle » : Ge sur SrTiO ₃ (001)	122
2	Préparation et caractérisation de InP sur SrTiO₃	123
2.1	Croissance de InP(001) sur SrTiO ₃ (001)	124
2.2	AFM : Analyse morphologique	126
3	Etude XPS : analyse chimique de surface et d'interface	128
4	Étude XPD : structure locale de surface et d'interface	130
5	Conclusion	132

L'intégration de semi-conducteurs III-V sur substrat de silicium a récemment suscité beaucoup d'intérêt car elle ouvrirait la voie à de nombreuses applications en électronique et surtout en optoélectronique [1,2]. En effet, contrairement aux semiconducteurs IV-IV (Si-Ge), les semiconducteurs III-V présentent un gap direct favorable pour l'émission ou l'absorption de photons. Toutefois, l'intégration monolithique, c'est-à-dire, la croissance directe de films minces III-V sur un substrat de silicium présente des difficultés majeures en raison d'un désaccord de maille important entre ces matériaux et le silicium. Pour tenter de résoudre le problème, certains travaux ont cherché à optimiser un processus de croissance de couches minces III-V en visant la réduction du nombre des dislocations traversantes qui résultent de la relaxation des contraintes élastiques dues au désaccord de maille [3–6]. En effet, la relaxation plastique des contraintes élastiques se fait essentiellement par la propagation de dislocations dans la couche mince, ce qui dégrade les performances des dispositifs, en particulier, pour l'optoélectronique.

Une autre stratégie pour réduire l'impact de ces défauts étendus consiste en l'intercalation d'une couche tampon. En particulier, l'ajout d'une couche d'oxyde monolithique entre la couche mince III-V et le silicium permet d'accommoder le désaccord paramétrique tout en confinant un réseau de dislocations à l'interface [7]. Cette approche a été initiée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon par des travaux qui avaient mis en évidence ce comportement très particulier à l'interface semiconducteur InP / SrTiO₃ (voir la figure 5.1). En effet, la couche de SrTiO₃ permet une croissance épitaxiale d'InP alors que l'interface InP/SrTiO₃ accommode le désaccord paramétrique par un réseau de dislocations confinées à l'interface. Ainsi, il n'y a pas de transfert de contrainte ou de déformation vers la couche mince d'InP qui croît alors avec son paramètre de maille relaxé [7,8]. A l'interface, le processus se produit spontanément durant la croissance en raison de la discontinuité

chimique et cristallographique. Cet effet est valable pour le système InP sur un substrat de SrTiO_3 massif comme pour le système InP sur un pseudosubstrat de $\text{SrTiO}_3 / \text{Si}$. La croissance de films minces de SrTiO_3 de bonne structure cristalline sur un substrat Si avait été développée au laboratoire en vue de son utilisation comme diélectrique « high-k » pour diverses applications dont les technologies CMOS [9, 10].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux particularités de cette interface $\text{InP} / \text{SrTiO}_3$ par spectroscopie de photoémission (XPS) pour étudier l'interaction chimique à l'interface et par diffraction des photoélectrons (XPD) pour déterminer l'orientation cristalline de l' InP par rapport à son substrat. Le système est complexe en raison de la morphologie de surface du SrTiO_3 et de la compétition entre les différents mécanismes d'interaction possibles à l'interface dus à la présence de trois cations et de deux anions. Des résultats préliminaires obtenus au laboratoire indiquent qu'aux premiers stades de la croissance, le dépôt d' InP donne lieu à la formation d'îlots 3D en mode Volmer-Weber en raison d'une énergie interfaciale élevée. Dans ce chapitre, nous avons étudié une faible quantité (2 MC) d' InP déposée sur SrTiO_3 afin de focaliser notre étude sur les premiers stades de la croissance. L'étude a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de laboratoire équipé d'une lampe $\text{AlK}\alpha$. Par conséquent, les signaux mesurés sont faibles et de plus la morphologie en îlots rend cette étude plus complexe qu'elle ne le serait pour une couche mince. Bien qu'une étude utilisant le rayonnement synchrotron aurait permis d'obtenir des données de meilleure qualité, celle-ci n'a pu être réalisée en raison de la difficulté de préparer de l' InP in situ dans un bâti non prévu pour faire une croissance utilisant du phosphore (ligne TEMPO de Soleil). Cependant des travaux similaires concernant le système $\text{Ge} / \text{SrTiO}_3$ ont été réalisés sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL [11–13].

Dans ce chapitre, nous commencerons par une présentation des matériaux InP , SrTiO_3 en incluant un résumé rapide de l'état de nos connaissances sur un système proche, viz, $\text{Ge} / \text{SrTiO}_3$ étudié dans la thèse de Benoît Gobaut [14]. Suivront une présentation de la méthode d'élaboration de l'hétérostructure qu'on introduit par un rapide état de l'art concernant la croissance d' InP sur SrTiO_3 , puis celle des différentes caractérisations, structurale (RHEED) et morphologique (AFM). Ensuite nous présenterons les résultats de photoémission (XPS, XPD) obtenus à l'INL sur l'hétérostructure $\text{InP} / \text{SrTiO}_3(001)$.

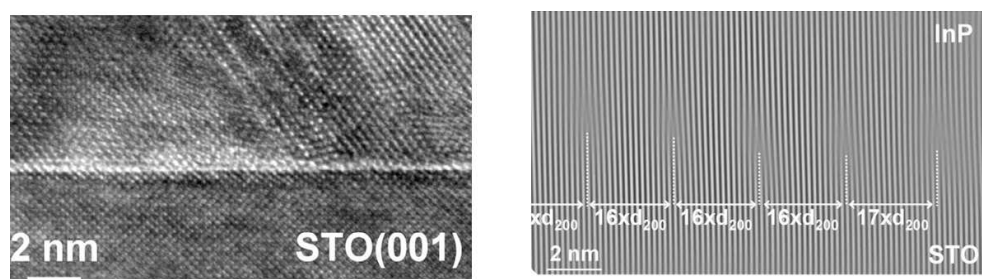


FIGURE 5.1 – Image HRTEM d'une interface InP / STO et sa transformée de Fourier filtrée

1 Hétérostructure InP sur SrTiO_3

Dans ce paragraphe, nous allons commencer par présenter les structures cristallographiques massives des deux matériaux. Nous ferons ensuite un résumé de l'influence des différents paramètres sur la croissance $\text{InP} / \text{SrTiO}_3$.

1.1 Phosphure d'indium

Le phosphure d'indium (InP) est un semi-conducteur III-V. Il cristallise dans la structure sphalérite dite « Zinc Blende » (groupe d'espace $F43m$) avec un paramètre de maille $a = 0,5869\text{nm}$ (figure 5.2). La cellule élémentaire du cristal InP contient un site d'indium (In) et un site de phosphore (P). La base des vecteurs primitifs et les sites d' InP sont reportés dans le tableau 5.1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubique faces centrées, l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. Les liaisons sont partiellement ioniques et orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

1.2 Titanate de strontium

1.2.1 Cristallographie

Le titanate de strontium SrTiO_3 est un oxyde de type pérovskite de formule générale ABO_3 avec une alternance des couches TiO_2 et SrO dans la direction $[100]$. Les sites A et B sont occupés par des éléments avec une valence et un transfert ionique différents, ce qui détermine pour partie, les propriétés du matériau. Dans ce matériau, l'oxygène forme une coordination six avec le titane (Ti) et le strontium (Sr). SrTiO_3 appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ avec un paramètre de maille $a = 0,3905\text{nm}$ (figure 5.2). La cellule élémentaire du cristal SrTiO_3 contient trois sites non équivalents d'oxygène (O1 - O3), un site de strontium (Sr) et un site de titane (Ti). La base des vecteurs primitifs et les sites du SrTiO_3 sont reportés dans le tableau 5.1. Dans la suite de ce chapitre, le zéro des courbes XPD azimutales ($\phi = 0$) sera selon l'axe $[100]$ de SrTiO_3 et celui des courbes polaires ($\theta = 0$), la normale à l'échantillon, donc l'axe $[001]$ de SrTiO_3 .

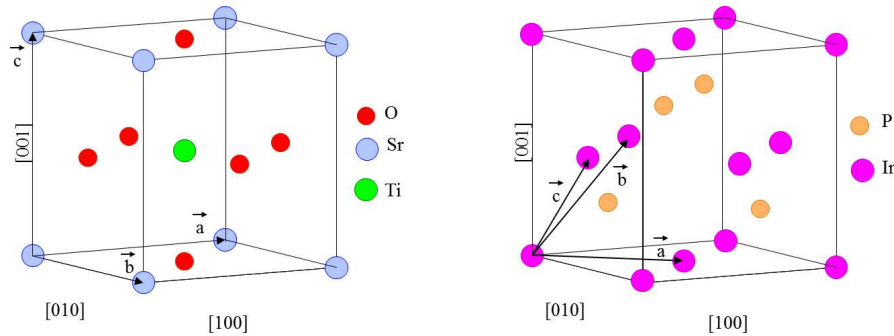


FIGURE 5.2 – Maille cubique de SrTiO_3 et InP

1.2.2 Surface de $\text{SrTiO}_3(001)$

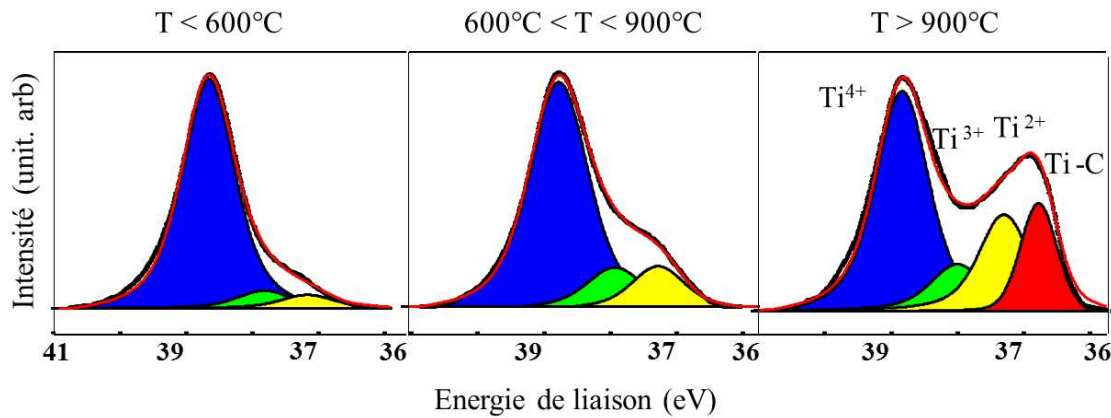
La surface du titanate de strontium $\text{SrTiO}_3(001)$ a été très largement étudiée dans différents travaux théoriques et expérimentaux [15–20]. Il a été démontré que la méthode de préparation utilisée (chimique et/ou thermique) affecte fortement la surface de $\text{SrTiO}_3(001)$ permettant d'obtenir une grande variété de terminaisons chimiques et de reconstructions de surface.

Dans une étude réalisée par notre équipe, au synchrotron Soleil sur la ligne TEMPO, la physico-chimie de la surface de $\text{SrTiO}_3(001)$ a été étudiée par spectroscopie de photoémission et LEED (diffraction des électrons lents) [11]. Des substrats de $\text{SrTiO}_3(001)$ terminés

TABLE 5.1 – Vecteurs primitifs et les sites des mailles SrTiO₃ et InP

SrTiO ₃					InP				
Vecteurs primitives				Motifs	Vecteurs primitives				Motifs
\vec{a}	a	0	0	Sr= 0	\vec{a}	0	a/2	a/2	In ₁ = 0
\vec{b}	0	a	0	O ₁ = $\vec{b}/2$ + $\vec{c}/2$	\vec{b}	a/2	0	a/2	P ₁ = $\vec{a}/4$ + $\vec{b}/4$ + $\vec{c}/4$
\vec{c}	0	0	a	O ₂ = $\vec{a}/2$ + $\vec{c}/2$	\vec{c}	a/2	a/2	0	
				O ₃ = $\vec{a}/2$ + $\vec{b}/2$					
				Ti= $\vec{a}/2$ + $\vec{b}/2$ + $\vec{c}/2$					

TiO₂ ont été recuits sous vide. Le niveau de cœur Ti3p comporte la composante Ti⁴⁺ correspondant à l'oxyde TiO₂ mais aussi d'autres composantes Ti³⁺, Ti²⁺ attribuées aux sous oxydes du titane en raison de la présence plus ou moins importante de lacunes d'oxygène. La figure 5.3 montre l'évolution du spectre du niveau de cœur Ti3p à différentes températures, obtenu avec une énergie de photon $h\nu = 200\text{eV}$. Ces lacunes d'oxygène rendent la surface réactive et en particulier permettent la croissance du germanium [11]. Différentes reconstructions peuvent être associées à ces différentes surfaces de SrTiO₃ en fonction de la température du recuit sous vide, à savoir, la reconstruction (1 × 1) à une température inférieure à 600°C, la reconstruction bidomaine (1 × 2) plus (2 × 1) à une température comprise entre 600°C et 900°C, et la reconstruction ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ R26,6°) à une température supérieure à 900°C. Une discussion approfondie sur ces surfaces se trouve dans la thèse de Benoît Gobaut [14].


 FIGURE 5.3 – Spectres XPS de niveau Ti3p, obtenus à une énergie de photon $h\nu = 200\text{eV}$, après recuit de SrTiO₃(001) à différentes températures

1.3 Structure « modèle » : Ge sur SrTiO₃(001)

Plusieurs études ont été consacrées au système Ge/SrTiO₃ considéré comme un système modèle proche de système InP/ SrTiO₃. Ce choix a été basé sur deux points : le premier point est la simplicité du matériau Ge formé d'un seul type d'atomes ; le deuxième point est la similitude structurale de la structure zinc-blende et de la structure diamant : dans la structure diamant, tous les sites des deux sous-réseaux faces centrées sont occupés par le même type d'atome alors que dans la structure zinc-blende, ils sont occupés par des

atomes de type différent. Les caractérisations par photoémission du système Ge/ SrTiO₃ ont été conduites au synchrotron Soleil sur la ligne TEMPO. Ces études n'ont pas été réalisées sur le système InP/ SrTiO₃ car il est susceptible de s'oxyder durant son transport et la croissance sous pression de phosphore dans la chambre de préparation de la ligne TEMPO n'est pas possible.

Ces caractérisations indiquent que la quantité des sous oxydes de titane (Ti⁺², Ti⁺³) à la surface SrTiO₃ augmente continûment quand la température de recuit augmente, comme indiqué dans le paragraphe précédent. Le dépôt d'une faible quantité de germanium sur cette surface montre une très faible adhésion¹ (quasi-nulle) pour un recuit à basse température. Cette adhésion augmente lorsque la température de recuit augmente. L'analyse fine (figure 5.4) montre que les pics de photoémission Ge3d présentent une composante correspondant au cœur des îlots de Ge : Ge⁰ et deux composantes attribuées à deux environnements de l'interface : Ge⁺¹ et Ge⁺², correspondant à des liaisons Ge-O. L'intensité de ces composantes évolue en fonction de la température. Une troisième composante attribuée à Ge-Ti n'est visible qu'à très haute température (>900°C). Cette étude montre qu'il y a un lien direct entre la formation de liaisons Ge-O à l'interface et l'adhésion du Ge [11].

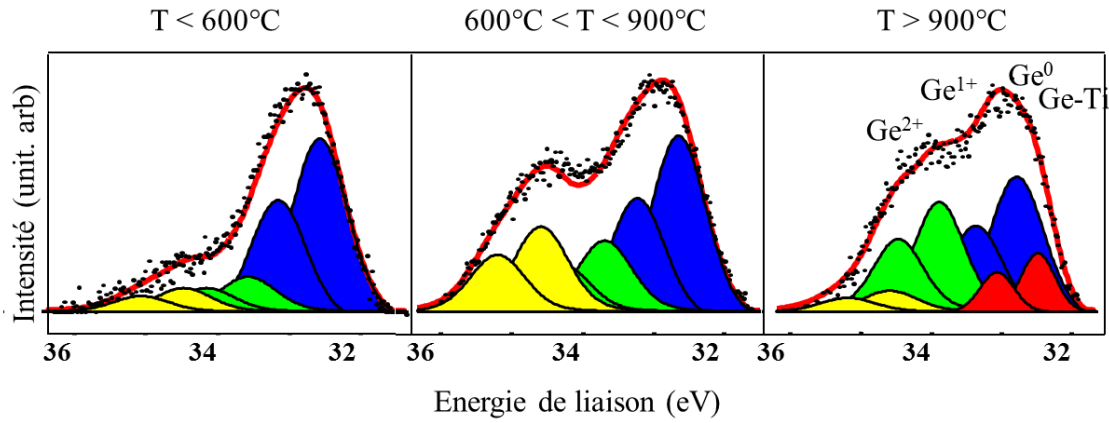


FIGURE 5.4 – Spectres XPS de niveau de cœur Ge3d, obtenus pour une énergie de photon $h\nu = 200\text{eV}$, après un dépôt de Ge sur SrTiO₃ recuit à différentes températures

Ces caractérisations de photoémission ont été corrélées à celles faites par RHEED pendant la désorption d'une couche de germanium déposée à température ambiante [12, 14]. Ces mesures ont permis de faire le lien entre la chimie d'interface et l'orientation cristalline du dépôt de Ge (figure 5.5). Trois cas ont été identifiés, soit :

- Les îlots orientés (111) avec une interface Ge⁺¹
- Les îlots orientés (001) avec une interface Ge⁺²
- Les îlots orientés (110) avec une interface Ge⁺³

2 Préparation et caractérisation de InP sur SrTiO₃

Depuis quelques années [14, 21], la croissance d'InP sur SrTiO₃ est réalisée à l'INL par épitaxie par jets moléculaires. Des études systématiques ont déjà permis de comprendre l'évolution de la physico-chimie (composition, mouillage, orientation cristalline) des surfaces et des interfaces en fonction des paramètres de croissance comme la température de

1. Dans ce cas, l'adhésion est définie comme un ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent et qui favorisent l'accrochage des éléments en phase vapeur en contact avec la surface d'un substrat, dans le but de réaliser une croissance d'un film mince.

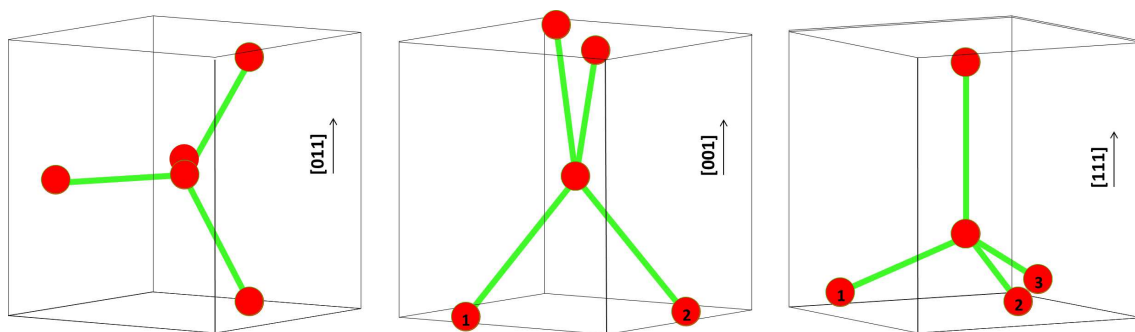


FIGURE 5.5 – Tétrahédre de Ge suivant les différentes orientations cristallines (110), (001) et (111).

croissance [7, 13, 22], la pression d'élément V [24], et la reconstruction de surface [25]. Elles ont, en particulier, montré qu'il existait une compétition entre les liaisons indium-oxygène et les liaisons indium-phosphore. Nous résumons ici les principaux résultats déjà obtenus :

- La nature et l'orientation cristalline des îlots dépendent fortement de la température de croissance. En dessous de 430°C , il y a une coexistence d'îlots d' In_2O_3 et d' $\text{InP}(111)$. En augmentant la température, l'oxyde In_2O_3 devient instable et le matériau InP d'orientation (111) a tendance à évoluer vers l'orientation (001) par rupture d'une liaison III-V et la formation d'une liaison III-O supplémentaire avec le substrat.
- Les fortes pressions d'éléments V favorisent l'orientation $\text{InP}(111)$ au détriment de l'orientation $\text{InP}(001)$ en favorisant la formation des liaisons III-V au détriment des liaisons III-O à l'interface.
- Les surfaces avec des reconstructions de type (2×1) du $\text{SrTiO}_3(001)$ plus riches en sous oxydes de titane et donc plus réactives que celles avec la reconstruction (1×1) , favorisent l'orientation $\text{InP}(001)$. Sur une surface non-reconstruite de $\text{SrTiO}_3(001)$, l'orientation $\text{InP}(111)$ est favorisée.

En résumé, la physico-chimie de la surface de départ du substrat, et en particulier la présence ou non de sous oxydes du titane, conjointement avec les conditions expérimentales de la croissance, joue un rôle déterminant sur le type de liaisons d'interface et donc l'orientation des îlots d' InP [12].

2.1 Croissance de $\text{InP}(001)$ sur $\text{SrTiO}_3(001)$

La croissance par épitaxie par jets moléculaires, d'un film mince d' InP sur un substrat d'oxyde $\text{SrTiO}_3(001)$ comporte trois étapes principales :

- (a) Avant l'introduction du substrat SrTiO_3 dans le bâti ultravide, il est nécessaire de le nettoyer chimiquement avec une solution commerciale $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ puis de le rincer à l'eau désionisée. Ce traitement modifie la composition chimique de la surface et favorise la formation d'une surface de stoechiométrie TiO_2 .
- (b) Le substrat est ensuite introduit rapidement dans le réacteur EJM sous vide $< 10^{-9}$ Torr. Une fois dans le réacteur, il subit un recuit à une température de 750°C pendant 30 min. Ce processus permet d'une part, de retirer les impuretés de la surface, et d'autre part, de préparer une surface réactive en favorisant la perte d'oxygène et la formation des sous oxydes de titane. Celle-ci se manifeste par une reconstruction de surface (2×1) , dans les deux azimuts $[100]_{\text{STO}}$ et $[010]_{\text{STO}}$, comme le montre le diagramme RHHED (figure 5.6. (a)).

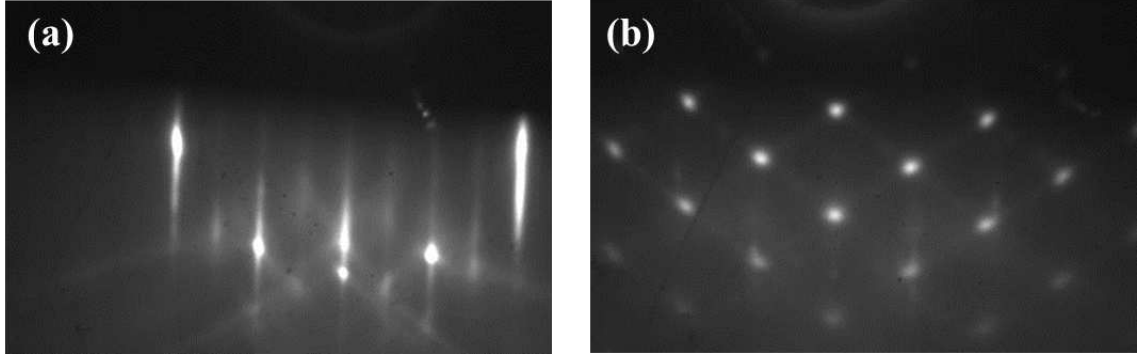


FIGURE 5.6 – Diagrammes RHEED : (a) du substrat de SrTiO₃ avec la reconstruction de surface 2×1, (b) du matériau InP épitaxié sur le substrat de SrTiO₃ : présence d'îlots

(c) Une fois la surface préparée, un dépôt d'InP(001) de l'équivalent de 2 monocouches atomiques (2MC) est réalisé à une température de substrat de 460°C. À des températures plus élevées que 460°C, la probabilité de désorption des atomes d'In deviendrait trop importante ; à des températures plus basses, l'orientation des îlots InP serait essentiellement (111) [13,23]. De plus, les conditions de croissance, la pression de l'élément V et la vitesse de dépôt de l'élément III, sont contrôlées de manière à obtenir l'orientation (001) voulue. Le diagramme RHEED montre des taches de diffraction typiques d'une croissance épitaxiale par îlots (croissance en mode 3D) (figure 5.6. (b)). Ce mode de croissance est le résultat d'un mouillage insuffisant de la surface de l'oxyde par le semi-conducteur InP.

Des mesures de diffraction des rayons-X (XRD) en incidence rasante 0,3° ont été réalisées sur un échantillon similaire (2MC) InP / SrTiO₃ et confrontées à celles réalisées par RHEED [13]. La figure 5.7 montre la diffraction des plans (220) d'îlots d'InP mesurée pour deux azimuts différents $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 30^\circ$. Les angles azimutaux sont repérés par rapport aux axes principaux de SrTiO₃, sachant que [100] STO correspond à $\phi = 0^\circ$. Le pic de diffraction de Bragg est observé à $\phi = 0^\circ$ mais pas à $\phi = 30^\circ$ ce qui confirme une orientation d'îlots majoritairement (001)InP.

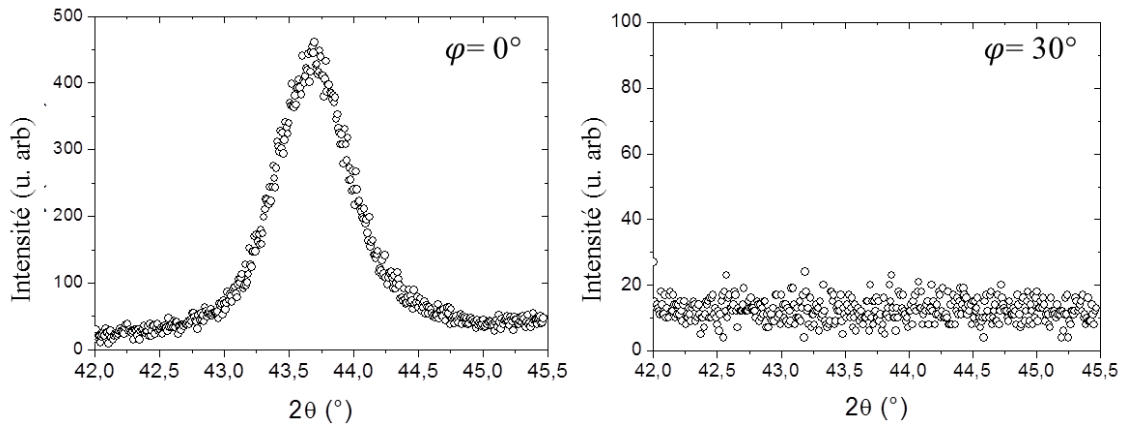


FIGURE 5.7 – Diffraction des rayons-X (XRD) en incidence rasante de InP(001)/SrTiO₃(001) mesurée pour deux azimuts différents $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 30^\circ$

2.2 AFM : Analyse morphologique

Des travaux antérieurs dans l'équipe hétéroépitaxie et nanostructures de l'INL avaient montré qu'avant le dépôt, la surface de SrTiO_3 présentait des terrasses séparées par des marches de hauteur égale au paramètre de maille et par endroits des trous de quelques mailles.

La figure 5.8 montre des images AFM de la surface de l'hétérostructure après dépôt de 2MC d'InP sur substrat du SrTiO_3 . Ces images sont obtenues en se repérant par rapport aux bords de la surface de substrat c.-à-d. les axes $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 .

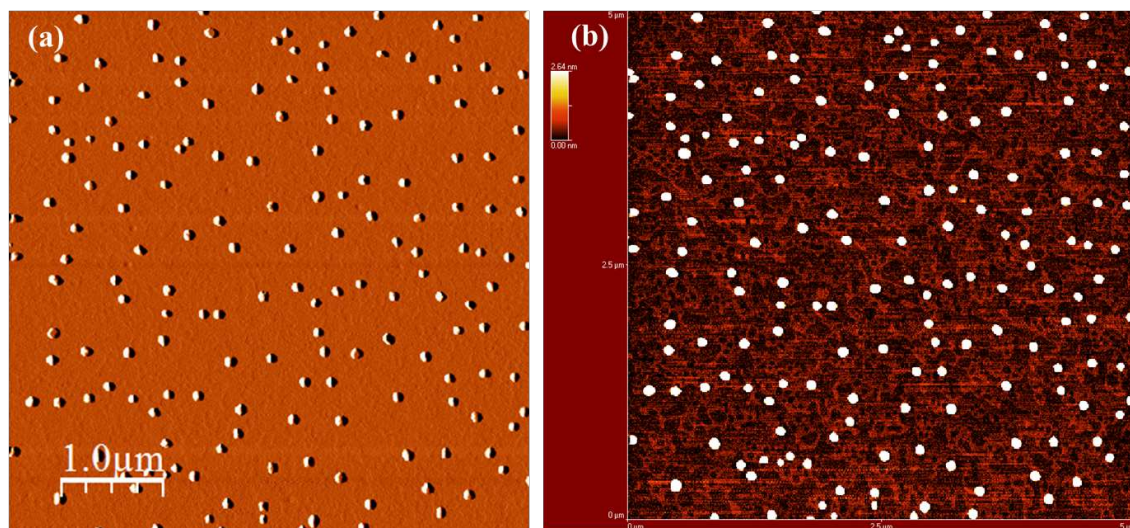


FIGURE 5.8 – Image AFM : morphologie de la surface de SrTiO_3 après dépôt de 2MC d'InP, (a) dispersion des îlots à la surface de SrTiO_3 , (b) effet du traitement chimique sur la surface de SrTiO_3 et la nucléation des îlots d'InP

La figure 5.8.a montre la morphologie de la couche préparée. Des îlots sont dispersés de façon homogène sur la surface avec une densité moyenne de 7 îlots/ μm^2 et un diamètre moyen de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres, soit un taux de couverture de la surface de l'ordre de 5%.

La figure 5.8.b montre des marches atomiques dues au traitement chimique de la surface du substrat de SrTiO_3 . Ces marches peuvent augmenter la densité des îlots en diminuant leur taille, car elles offrent des sites de nucléation supplémentaires.

Un zoom sur un îlot est présenté dans la figure 5.9. Cette image montre que l'îlot est facetté et son réseau cristallin tourné de 45° par rapport à celui du substrat. Cet îlot présente une largeur et une hauteur, respectivement, de $l = 100\text{nm}$ et $h = 38\text{nm}$. Les facettes ne peuvent être identifiées que sur les îlots d'une taille suffisante.

La forme des îlots facettés peut être décrite par la construction de Wulff-Kaisheiw [26–29] pour les îlots non contraints. Cette construction est inspirée de la loi de Young-Dupré pour une goutte liquide sur un support.

Nous avons mesuré les pentes des facettes de ces îlots en utilisant un logiciel de traitement d'images AFM (WSxM.5). Le sommet de l'îlot est une surface carrée $\{100\}$ dont les bords sont dans les directions $\langle 100 \rangle$. Dans la coupe de l'îlot selon $\langle 110 \rangle$ (figure 5.10.a), soit la diagonale du carré sommet, la pente de l'arête entre les deux plans (1) est de 35° , ce qui correspond à une direction $\langle 111 \rangle$ et la pente sur le plan (2) de 55° , ce qui correspond donc à un plan $\{111\}$. Dans la coupe de l'îlot selon $\langle 100 \rangle$ (figure 5.10.b), la médiane du carré sommet, la pente est de 35° sur le plan (1), ce qui correspondrait à un plan $\{200\}$.

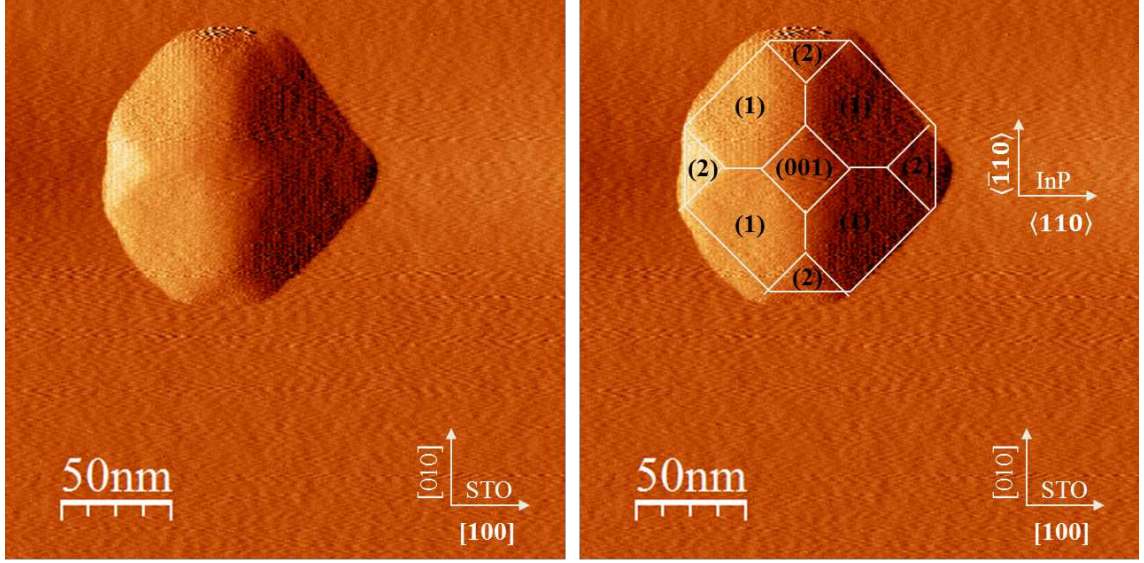
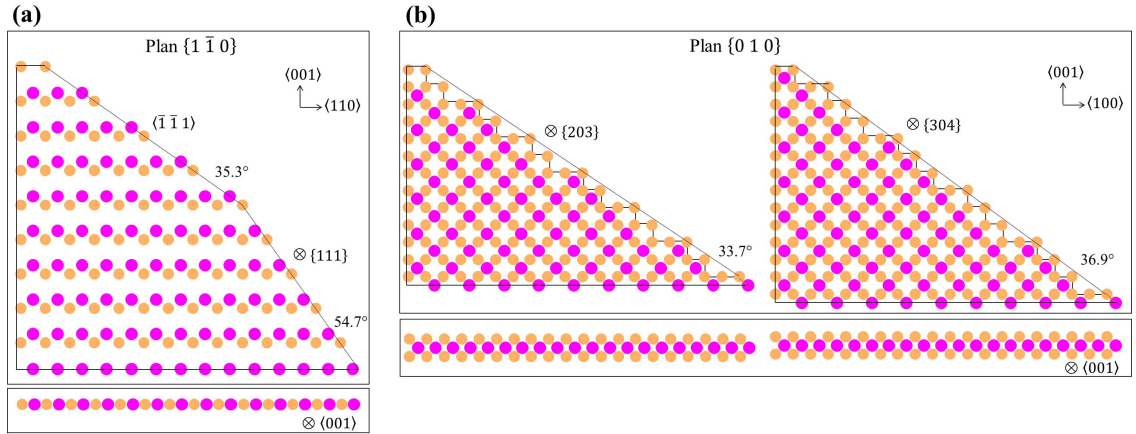


FIGURE 5.9 – Image AFM : morphologie de l'îlot d'InP


 FIGURE 5.10 – Les plans cristallographiques : schéma des facettes dans les plans, (a) $(1\ -1\ 0)\text{InP}$, (b) $(0\ 1\ 0)\text{InP}$

$3\}$ ou $\{3\ 0\ 4\}$, une surface à marches, qui pourrait être faite de plans $\{1\ 0\ 1\}$ séparés par des marches de hauteur 1MC comme représenté sur la figure 5.10.b. Lorsque les îlots d'InP sont petits, ils ressemblent à des pyramides tronquées de section carrée avec des facettes $\{2\ 0\ 3\}$ ou $\{3\ 0\ 4\}$. Cette morphologie peut être rapprochée de celle observée pour les îlots de Ge sur Si(100) [30] : dans ce cas, les facettes sont du type $5\ 0\ 1$. Lorsque la taille des îlots augmente, des facettes $\{111\}$ apparaissent qui permettent un démouillage plus efficace en le rapprochant d'une morphologie en dôme.

En résumé, on retrouve deux plans : le premier est le plan $\{1\ 1\ 1\}$ dans la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ InP et le deuxième est le plan vicinal $\{2\ 0\ 3\}$ ou $\{3\ 0\ 4\}$ dans la direction $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$.

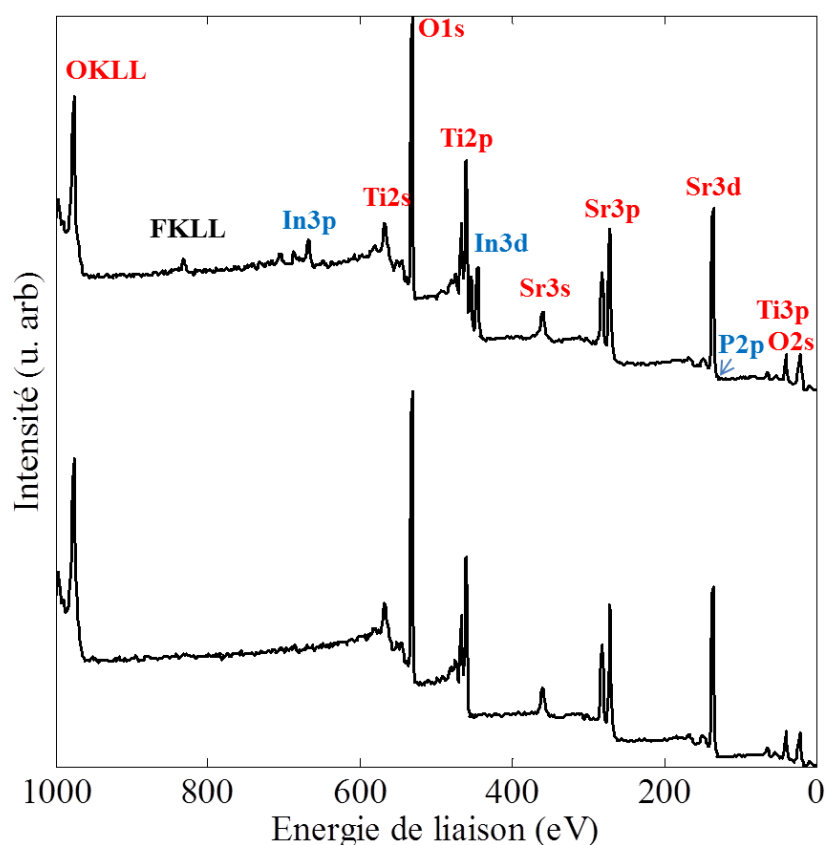


FIGURE 5.11 – Spectres XPS de survol avant et après dépôt de 2MC d'InP

3 Etude XPS : analyse chimique de surface et d'interface

La figure 5.11 montre les spectres de survol obtenus sur une fenêtre d'énergie [0eV, 1000eV] avant et après le dépôt d'InP sur substrat de SrTiO_3 . Avant le dépôt et sans traitement préalable, l'analyse XPS du substrat SrTiO_3 nu est difficile en raison d'un effet de charge important qui témoigne de la bonne qualité de l'oxyde. Cet effet de charge diminue après un traitement chimique et thermique de SrTiO_3 car les premières couches de la surface sont devenues conductrices en raison de la formation des sous oxydes à la surface. Le spectre du substrat (obtenu en utilisant un canon à électrons pour compenser l'effet de charge) montre les composantes O (Auger OKLL, O1s, O2s), Ti (Ti2s, Ti2p, Ti3p), et Sr (Sr3s, Sr3p, Sr3d).

Après le dépôt d'InP, le spectre comporte les niveaux de cœur de l'indium (In3p, In3d) comme attendu mais aussi ceux du fluor (F1s, Auger FKLL) dû au traitement chimique. Par contre, les niveaux de cœur du phosphore ne sont pas visibles en raison de leur faible section efficace et de la faible quantité d'InP déposé.

La figure 5.12 montre les spectres résolus avant et après le dépôt sur trois zones d'énergie qui correspondent aux niveaux O1s [528eV, 538eV], Ti2p-In3d [442eV, 472eV], Sr3d-P2p [140eV, 125eV].

La composante O1s n'a pas changé entre l'avant et l'après dépôt d'InP. Sur la zone d'énergie qui correspond aux niveaux Ti2p-In3d, après dépôt, il y a apparition du niveau de cœur In3d avec son spin-orbite dont l'écart est de 7,6eV. Ce niveau de cœur est composé

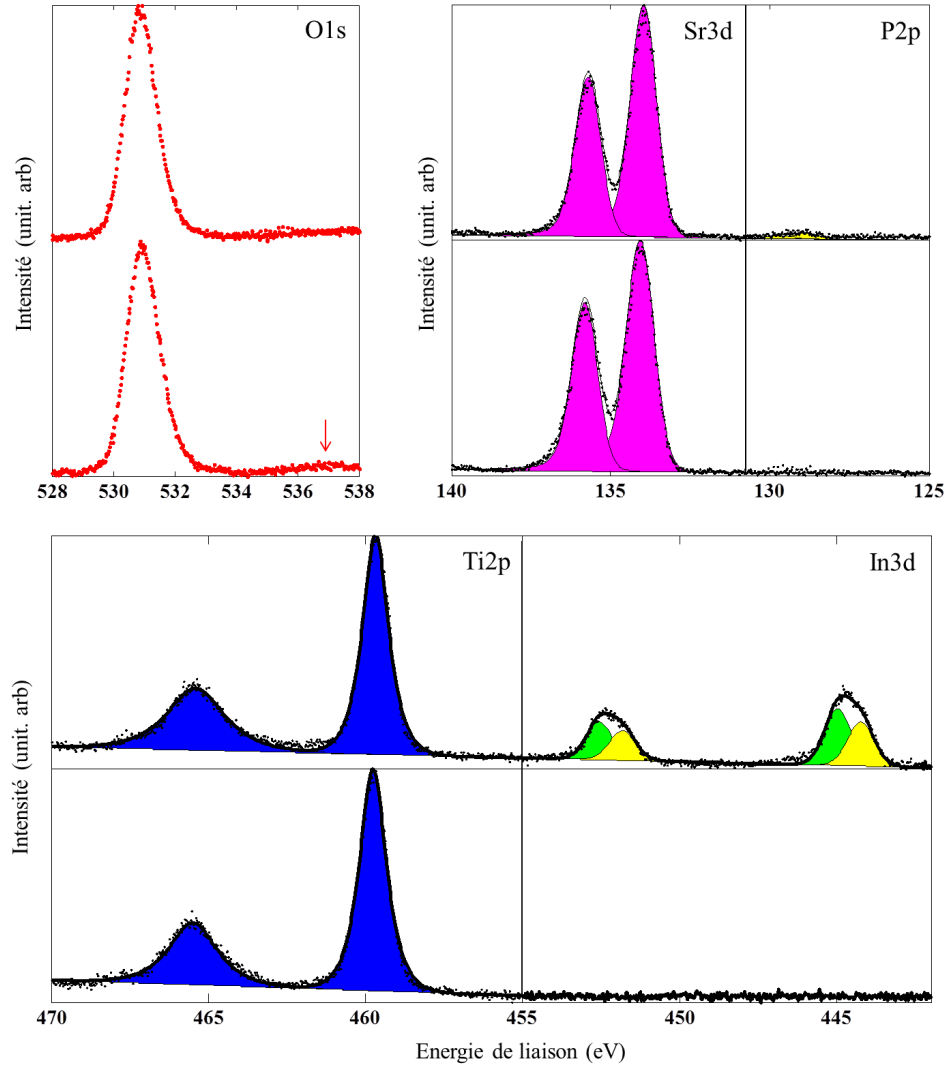


FIGURE 5.12 – Les spectres XPS résolus des niveaux avant et après le dépôt : (a) O1s, (b) Ti2p – In3d, (c) Sr3d – P2p

de deux contributions correspondant à In dans InP avec $\text{In}3d_{5/2}$ à 444,3eV et à In dans In_2O_3 avec $\text{In}3d_{5/2}$ à 445,0eV. La formation d'un oxyde In_2O_3 s'explique par le passage à l'air de l'échantillon (après la mesure AFM). Il est difficile d'obtenir des indications de la présence ou non des sous oxydes de titane en utilisant une source standard de rayons X à 1460eV. Il faudrait utiliser une source synchrotron de plus basse énergie et donc plus sensible à la surface. Finalement, la zone Sr3d-P2p révèle le phosphore de l'InP via P2p à 128,9eV. Si le niveau de cœur Sr3d est pris comme référence, il y a un léger déplacement chimique des niveaux de cœur Ti2p et O1s en raison d'un transfert électronique entre la couche épitaxiée et le substrat.

Malgré la faible épaisseur d'InP déposée, la croissance 3D en îlots de l'InP ne permet pas d'identifier une contribution spécifique en provenance de l'interface. Pour tenter d'obtenir plus d'informations concernant cette interface, nous avons réalisé des mesures XPD que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

4 Étude XPD : structure locale de surface et d'interface

Nous avons choisi de réaliser une cartographie XPD avant et après le dépôt d'InP. L'échantillon doit être orienté soigneusement afin d'éviter les artefacts liés à un défaut d'alignement résiduel même si cette procédure s'est révélée difficile en raison de la morphologie en îlots du matériau. Dans la figure 5.13, nous avons reporté l'aire des niveaux de cœur O1s, Ti2p, et Sr3d obtenus en faisant des balayages azimutaux allant de $\phi = 0^\circ$ à $\phi = 360^\circ$ par pas de 2° , pour les angles polaires de $\theta = 45^\circ$ à $\theta = 65^\circ$ par pas de 5° . Ces aires sont obtenues après soustraction d'un fond et une résolution en composantes comme montré dans la figure 5.12. Les directions de diffraction vers l'avant sur les premiers et deuxièmes voisins pour les émetteurs O, Sr, et Ti de la structure SrTiO₃ et In de la structure InP sont rapportées dans le tableau 5.2.

Avant le dépôt Les cartographies des niveaux de cœur du substrat Sr3d, Ti2p, O1s, présentent toutes une symétrie d'ordre quatre conformément à l'orientation [001] du substrat.

- la cartographie Sr3d montre une tache de diffraction pour un angle polaire $\theta = 45^\circ$ et un angle azimutal $\phi = 0^\circ$ donc suivant la direction $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ et pour un angle polaire $\theta = 55^\circ$ et un angle azimutal $\phi = 45^\circ$ donc suivant la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ avec une périodicité de 90° .
- la cartographie Ti2p montre une diffraction pour un angle polaire $\theta = 45^\circ$ et un angle azimutal $\phi = 0^\circ$ et donc suivant la direction $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ et pour un angle polaire $\theta = 55^\circ$ et un angle azimutal $\phi = 45^\circ$ suivant la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ avec une périodicité de 90° .
- la cartographie O1s montre une diffraction pour un angle polaire $\theta = 45^\circ$ et un angle azimutal $\phi = 0^\circ$ et donc suivant la direction $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$.

Après dépôt Les cartographies des niveaux de cœur du substrat Sr3d, Ti2p, O1s présentent les altérations suivantes :

- Il y a une atténuation de l'intensité des cartographies d'O1, Ti2p et Sr3d en raison de la présence d'un dépôt (lié au parcours des photoélectrons dans le matériau).
- Sur la cartographie du Ti2p, on remarque de nouvelles taches de diffraction autour d'un angle polaire $\theta = 63^\circ$ pour un angle azimutal $\phi = 45^\circ$, avec une périodicité de 90° .
- Sur la cartographie d'O1s, on remarque de nouvelles taches de diffraction pour un angle polaire $\theta = 55^\circ$ et pour un angle azimutal $\phi = 0^\circ$, avec une périodicité de 90° . Ces taches peuvent être attribuées à la diffraction des émetteurs oxygène à l'interface InP/SrTiO₃ sur les atomes de la maille cubique de InP tournée de 45° par rapport au substrat (voir tableau 5.2).

Sur la figure 5.14, nous présentons une cartographie du niveau de cœur In3d (InP). Cette cartographie présente une symétrie d'ordre quatre compatible avec une direction de croissance de InP selon l'axe $[0\ 0\ 1]$. La diffraction à $\theta = 55^\circ$ présentée dans la figure 5.15 confirme cette symétrie.

La cartographie du niveau de cœur In3d présente une surintensité pour les angles azimutaux entre 180° et 360° . Cette surintensité est due à un effet du désalignement résiduel. Ce désalignement résiduel n'est pas aussi critique lorsqu'il s'agit d'un substrat massif plan, mais il devient très critique pour l'analyse d'une couche très mince à la morphologie en îlots. En considérant que :

- la zone d'angles azimutaux $[90^\circ - 180^\circ]$ est la moins affectée par l'effet,
- que la cartographie dans cette zone ressemble à celle de Sr3d mais tournée de 45°
- que les directions privilégiées dans la cartographie de Sr3d sont les directions Sr-Sr, soit, $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ en raison de la section efficace de diffusion sur Sr

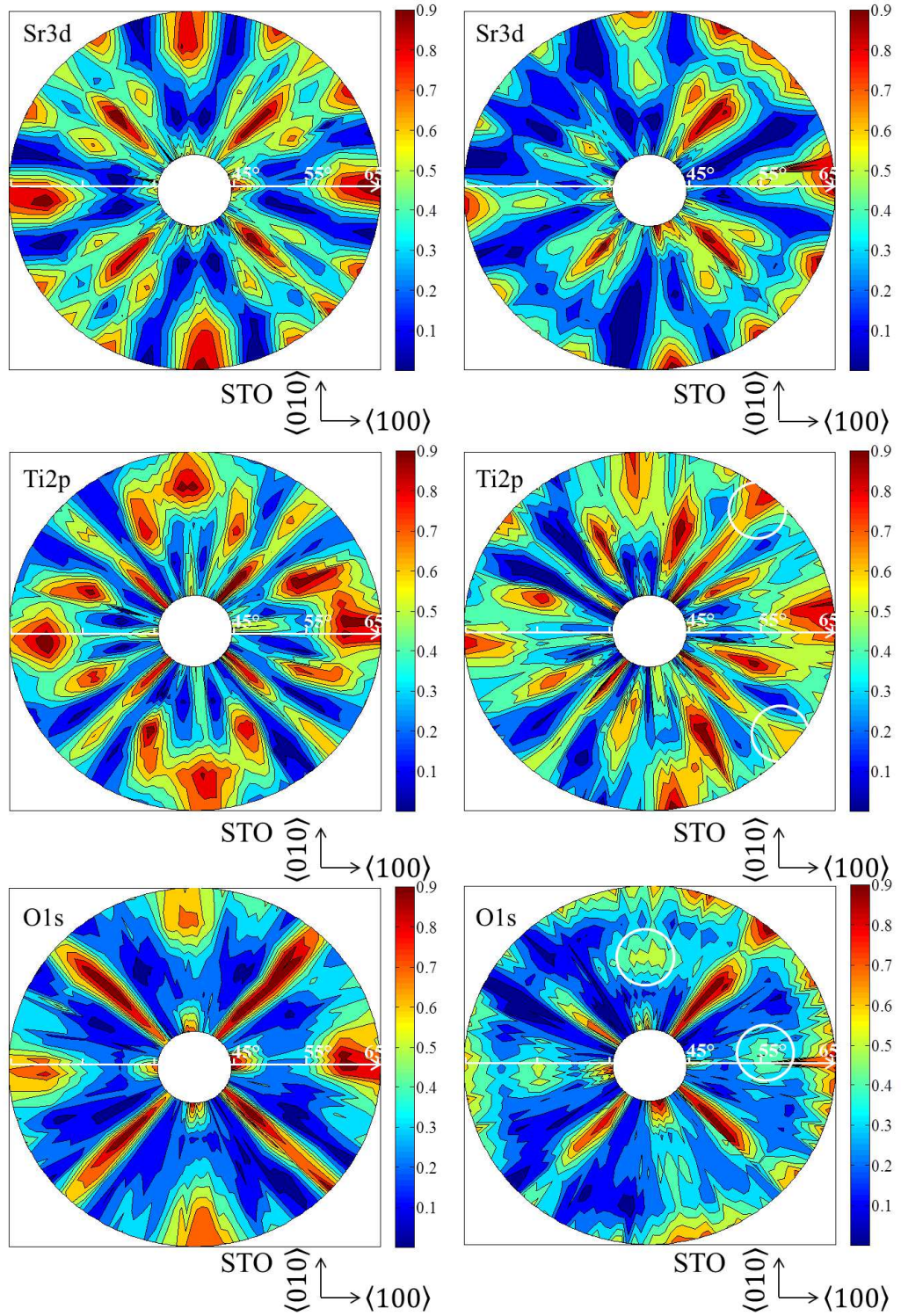


FIGURE 5.13 – Cartographie de diffraction XPD, pour l'angle polaire allant de 45° à 65° et un angle azimutal allant de 0° à 360° de l'échantillon avant (colonne de gauche) et après (colonne de droite) dépôt des niveaux de cœurs Sr3d, Ti2p, et O1s

- que les directions privilégiées dans la cartographie de In3d sont les directions In-In, soit, $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ en raison de la section efficace de diffusion sur In.

TABLE 5.2 – Premiers et deuxièmes voisins des émetteurs Sr, Ti, O et In dans les structures SrTiO₃ et InP : l'angle azimutal ϕ et polaire θ sont en deg, les distances (d) entre un émetteur (E) et un diffuseur (D) sont en unité de paramètre de maille a.

Diffuseur premiers voisins					Diffuseur deuxièmes voisins				
ϕ	θ	d	E	D	ϕ	θ	d	E	D

SrTiO₃

Emetteur O									
180	45	0,71	O _{1,2,3}	O _{2,1} ,Sr	180	63,4	1,12	O ₂	Ti
90	"	"	O _{1,3,2}	O _{3,1} ,Sr	90	63,4	1,12	O ₃	Ti
0	"	"	O _{1,2,3}	O _{2,1} ,Sr	0	63,4	1,12	O ₂	Ti
-90	"	"	O _{1,3,2}	O _{3,1} ,Sr	-90	63,4	1,12	O ₃	Ti
					135	54,7	1,22	O _{2,3,1}	O _{3,2} ,Sr
					45	"	1,22	O _{3,2,1}	O _{2,3} ,Sr
					-45	"	1,22	O _{2,3,1}	O _{3,2} ,Sr
					-135	"	1,22	O _{2,3,1}	O _{3,2} ,Sr
Emetteur Sr									
180	45	0,71	Sr	O ₃ ,Sr	135	54,7	1,22	Sr	O ₁
90	"	"	Sr	O ₂ ,Sr	45	"	"	Sr	O ₁
0	"	"	Sr	O ₃ ,Sr	-45	"	"	Sr	O ₁
-90	"	"	Sr	O ₂ ,Sr	-135	"	"	Sr	O ₁
135	35,3	0,87	Sr	Ti					
45	"	"	Sr	Ti					
-45	"	"	Sr	Ti					
-135	"	"	Sr	Ti					
Emetteur Ti									
135	35,3	0,87	Ti	Sr	180	63,4	1,12	Ti	O ₂
45	"	"	Ti	Sr	90	"	"	Ti	O ₃
-45	"	"	Ti	Sr	0	"	"	Ti	O ₂
-135	"	"	Ti	Sr	-90	"	"	Ti	O ₃

InP

Emetteur In									
180	45	0,71	In	In	135	54,7	1,22	In	In
90	"	"	In	In	45	"	"	In	In
0	"	"	In	In	-45	"	"	In	In
-90	"	"	In	In	-135	"	"	In	In

on peut en déduire que l'orientation dans le plan d'InP sur SrTiO₃ est bien (001) InP <110> // (001) SrTiO₃ <100> pour le dépôt que nous avons étudié. Par contre, il n'est pas possible à partir de ces données expérimentales de déterminer si la liaison est bien du type In-O et non pas P-O.

5 Conclusion

Au cours de ce travail préliminaire, nous nous sommes attachés à caractériser un dépôt de 2MC d'InP sur SrTiO₃(001). Par AFM, nous avons montré que ces îlots avaient la forme d'une pyramide tronquée dont le sommet carré (001) présente des bords orientés <100>.

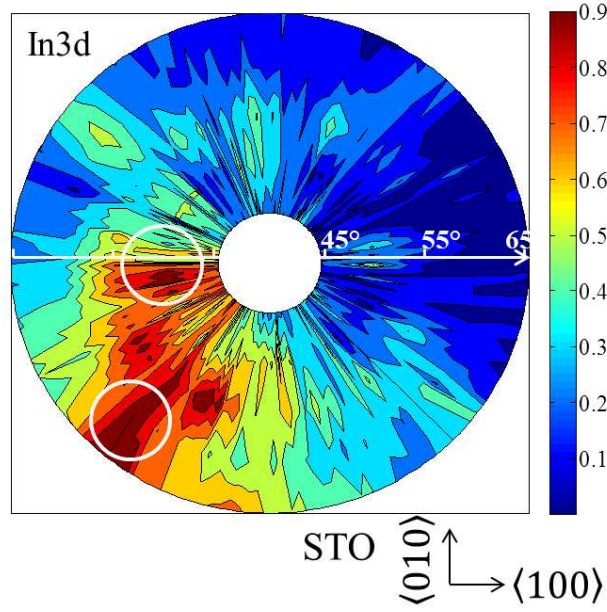


FIGURE 5.14 – Cartographie de diffraction XPD, pour l'angle polaire allant de 45° à 65° et un angle azimutal allant de 0° à 360° de niveau de cœur In3d

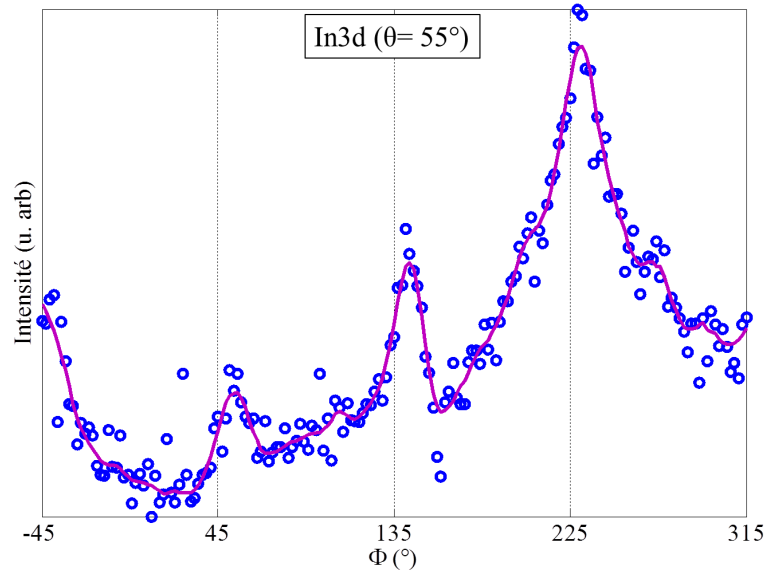


FIGURE 5.15 – Courbe de diffraction XPD, pour l'angle polaire 55° à 65° et un angle azimutal allant de -45° à 315° de niveau de cœur In3d

Les facettes sont soit des plans $\{111\}$, soit des facettes principales du type $\{2\ 0\ 3\}$ ou $\{3\ 0\ 4\}$, des surfaces faites de plans $\{110\}$ et de marches monoatomiques. Le murissement des îlots lors du démouillage introduit des facettes secondaires du type $\{111\}$. L'analyse XPS/XPD a permis de confirmer l'orientation cristalline (001) d'îlots d'InP. Les orientations $[100]$ et $[010]$ de la surface de $\text{SrTiO}_3(0\ 0\ 1)$ étant strictement équivalentes, les deux relations

d'épitaxie dans le plan pour InP sur SrTiO_3 (dans ces conditions d'obtention) sont $(001) \text{InP} [110] // (001) \text{SrTiO}_3 [100]$ et $(001) \text{InP} [1-10] // (001) \text{SrTiO}_3 [100]$ avec un désaccord de maille équivalent à 6,27%.

Ce travail devra être poursuivi pour d'autres conditions de croissance conduisant à des îlots orientés (111) et (110) . Une étude du mouillage du SrTiO_3 par l'indium seul pourrait être envisagée au laboratoire et sur la ligne TEMPO. Une telle expérience permettrait d'étudier la croissance de In_2O_3 en fonction de la température et donc d'avoir des informations pour gérer la compétition entre cet oxyde et l' InP pour certaines conditions de croissance.

Bibliographie

- [1] Maurice Quillec (1996), Materials for optoelectronics (Kluwer Academic Publishers), United States of America.
- [2] B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui, L. Largeau, G. Hollinger, G. Saint-Girons, Applied Physics Letters **97**, 201908 (2010).
- [3] G. Balakrishnan, S. Huang, L. Dawson, Y. Xin, P. Conlin, and D. Huffaker, Applied Physics Letters **86**, 034105 (2005).
- [4] C. W. Pei, B. Turk, W. Wang, T. S. Kuan, Journal of Applied Physics **90**, 5959-5962 (2001).
- [5] A. R. Powell, S. S. Iyer, F. K. LeGoues, Applied Physics Letters **64**, 1856 (1994).
- [6] S. I. Romanov, V. I. Mashanov, L. V. Sokolov, A. Gutakovskii, O. P. Pchelyakov, Applied Physics Letters **75**, 4118 (1999).
- [7] G. Saint-Girons, C. Priester, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, G. Xu, Y. Robach, M. Gendry, Guy Hollinger, Applied Physics Letters **92**, 241907 (2008).
- [8] A. Danescu, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, T. Zhou, G. Renaud, and G. Saint-Girons, Applied Physics Letters **103**, 021602 (2013).
- [9] G. Delhayé, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau, G. Patriarche, Journal of Applied Physics **100**, 124109 (2006).
- [10] G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhayé, J.-L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, G. Hollinger, Applied Physics Letters **95**, 062902 (2009).
- [11] M. El Kazzi, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, M. G. Silly, F. Sirotti, G. Saint-Girons, Physical Review B **85**, 075317 (2012).
- [12] B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, D. Ferrah, A. Benamrouche, A. Chettaoui, Y. Robach, C. Botella, M. El Kazzi, M. G. Silly, F. Sirotti, and G. Saint-Girons, Journal of Applied Physics **112**, 093508 (2012).
- [13] A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, J. Cheng, A. Benarmouche, Y. Robach, G. Hollinger, G. Saint-Girons, Surface Science **605**, 912–916 (2011).
- [14] Benoît Gobaut, Systèmes épitaxiés faiblement liés : Le cas Ge/SrTiO₃, INL -Ecole Centrale de Lyon (2012).
- [15] H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, S. Kawai, Surface Science **318**, 29-38 (1994).
- [16] M. R. Castell, Surface Science **505**, 1–13 (2002).
- [17] N. Erdman, K. R. Poeppelmeier, M. Asta, O. Warschkow, D. E. Ellis, L. D. Marks, Nature **419**, 5 (2002).

- [18] D. T. Newell, A. Harrison, F. Silly, M. R. Castell, *Physical Review B* **75**, 205429 (2007).
- [19] Y. Lin, A. E. Becerra-Toledo, F. Silly, K. R. Poeppelmeier, M. R. Castell, L. D. Marks, *Surface Science* **605**, 51 (2011).
- [20] A. E. Becerra-Toledo, M. S. J. Marshall, M. R. Castell, and L. D. Marks, *Journal of Chemical Physics* **136**, 214701 (2012).
- [21] Jun Cheng, Intégration monolithique de semiconducteur III-V et Ge sur Si en utilisant des buffers d'oxydes cristallins, INL -Ecole Centrale de Lyon (2010).
- [22] L. Largeau, J. Cheng, P. Regreny, G. Patriarche, A. Benamrouche, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, *Applied Physics Letters* **95**, 011907 (2009).
- [23] G. Saint-Girons, P. Regreny, J. Cheng, G. Patriarche, L. Largeau, M. Gendry, G. Xu, Y. Robach, C. Botella, G. Grenet, G. Hollinger, *Journal of Applied Physics* **104**, 033509 (2008).
- [24] J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, *Journal of Applied Physics* **107**, 094902 (2010).
- [25] J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, O. Mauguin, K.Naji, G. Hollinger, G. Saint-Girons, *Journal of Crystal Growth* **311**, 1042–1045 (2009).
- [26] G. WULFF, *Z. Kristallogr.* **34**, 449 (1901).
- [27] R. KAISHEW, *Bull. Acad. Sci. Ser. Phys.* **2**, 191 (1951).
- [28] C. Mottet, Modélisation de nanoparticules métalliques : effet de taille, d'environnement et d'alliage, Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II (2009).
- [29] P. Müller, R. Kern, *Surface Science*, **457**, 229 (2000).
- [30] F.M. Ross, R.M. Tromp, M.C. Reuter, *Science* **286**, 1931-1934 (1999).

Conclusion générale

Cette thèse est consacrée à l'utilisation de la photoémission comme technique de caractérisation des propriétés physico-chimiques des interfaces dans des hétérostructures. Chaque chapitre est consacré à l'étude d'une interface spécifique, dans le cadre d'un projet de recherche différent visant ses objectifs technologiques propres, ce qui a conditionné la nature des hétérostructures étudiées mais aussi le choix du mode d'acquisition le plus efficient de la photoémission pour l'étudier : spectroscopie de photoémission (XPS), diffraction des photoélectrons (XPD), et/ou spectroscopie de photoémission résolue en temps (TRP). Le travail a été réalisé soit au laboratoire (INL) avec un spectromètre VSW équipé d'une lampe $\text{AlK}\alpha$ soit sur la ligne TEMPO avec un spectromètre Scienta en utilisant le rayonnement synchrotron fourni par Soleil. Les résultats obtenus sont confrontés à d'autres résultats issus de techniques complémentaires AFM, RHEED, XRD.

La première étude est dédiée au dépôt d'une couche métallique de platine sur une couche monocristalline d'oxyde « high-k » Gd_2O_3 à très haute constante diélectrique obtenue par épitaxie sur un substrat de silicium orienté (111). Cette étude s'inscrit dans l'approche « more than Moore » développée par le projet ANR « MOCA ». Ce projet vise en effet l'intégration de matériaux piézoélectriques sur silicium via des couches tampons d'oxyde pour la réalisation de dispositifs plus performants (résonateurs acoustiques, des capacités MIM de très forte permittivité et des actionneurs piézoélectriques). Il convient de noter que le système $\text{Pt}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ est différent de $\text{Pt}/\text{Gd}_2\text{O}_3(111)$ car le réservoir d'oxygène fourni par la couche mince de $\text{Gd}_2\text{O}_3(111)$ est limité par rapport à ce qu'il serait dans un substrat de Gd_2O_3 . L'étude par photoémission angulaire XPD a mis en évidence la présence d'une couche interfaciale liant le platine par des liaisons oxygène à $\text{Gd}_2\text{O}_3(111)$. La structure de cette couche est hexagonale $\alpha\text{-PtO}_2$ orientée (0001). Sur cette interface, la couche de Pt cristallise partiellement dans l'orientation(111) en bi-domaine. L'utilisation complémentaire de la diffraction des rayons X (XRD) nous a permis de mettre en évidence la formation d'une texture de fibre pour le Pt(111) en plus des domaines épitaxiés observés par XPD. La couche interfaciale n'a pu être observée par XRD en raison de la trop faible quantité de matière impliquée. La spectroscopie de photoémission ne peut pas non plus mettre en évidence cette couche interfaciale car le déplacement chimique des pics du platine entre Pt(111) et $\alpha\text{-PtO}_2$ est trop faible en raison du caractère métallique des deux composés. Le faible mouillage de la couche de platine a été mis en évidence par photoémission, par réflectivité des rayons X, et imagerie par microscopie à force atomique. En effet, l'énergie interfaciale est importante et favorise le démouillage. Ce mode de croissance 3D est un problème car la coalescence de ces îlots conduit à une couche 2D avec une forte densité de défauts structuraux (joints de grains notamment). Une perspective pour ce travail serait de favoriser la formation d'une couche de mouillage d'oxyde de platine interfaciale afin d'initier la croissance d'un monocristal de platine.

La deuxième étude est consacrée au système composé d'une couche d'or déposée sur un substrat de silicium orienté (001). Cette étude fait partie du projet ANR « COSCOF » dont le but est la croissance de nanofils avec un cœur de semiconducteur (Si) et une coquille d'oxyde fonctionnel piezoélectrique (BaTiO_3 or $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) pour des applications dans le domaine de la récupération d'énergie ainsi que la piezotronique. Dans ce contexte, l'étude s'est portée sur les mécanismes de croissance Vapeur Liquide Solide (VLS) mis en jeu au tout début de la croissance des nanofils de silicium, c'est-à-dire, la desoxydation du substrat de silicium, le dépôt de l'or et son démoillage par une montée en température jusqu'à des températures supérieures au point eutectique. Le travail a été réalisé au synchrotron Soleil sur la ligne de lumière « TEMPO » en raison du flux important de photons, de sa variabilité en énergie, de la bonne résolution en énergie du détecteur Scienta, et de la détection rapide qui permet de suivre une évolution chimique en fonction du temps à travers des signatures spectroscopiques. Cette étude a révélé la formation d'un oxyde natif SiO_2 encapsulant l'hétérostructure lorsque l'échantillon est exposé à l'oxygène. Il est probable que la formation de cet oxyde de silicium qui encapsule l'or à basse température soit causé par la présence d'un alliage AuSi (lors du dépôt à température ambiante), s'oxydant lors du transfert à l'air. La conséquence pratique pour notre objectif technologique est que l'or ne passive pas correctement la surface et donc que le dépôt d'or doit être déposé in-situ sur une surface de Si desoxydée. D'autre part nous avons montré que la présence d'or facilite la désorption de cet oxyde qui se déroule en deux étapes l'une rapide, l'autre plus lente. Au final, cette désorption est obtenue à plus basse température que celle attendue pour un oxyde natif sur silicium. Une analyse fine de la modification des spectres de photoémission en fonction de la température a permis de mettre en évidence la transition de la phase liquide-solide donc la formation de l'eutectique, mais aussi la diffusion de l'or dans le substrat de silicium. L'analyse morphologique par AFM indique que la désorption de l'or alors qu'il a diffusé dans le substrat de silicium conduit à la formation de puits de gravure à ouverture carrée. Ce phénomène de gravure représente un inconvénient supplémentaire pour la croissance des nanofils de Si sur Si(100) verticaux car elle fournit des plans (111) favorables à leur croissance oblique. Une perspective à ce travail sera d'étudier la formation de l'eutectique AuSi en réalisant un dépôt d'or in-situ afin de s'affranchir des phénomènes d'oxydation. En particulier, l'observation des phases lamellaires de surface au-dessus de la température de fusion, fournirait de nouvelles données complémentaires aux nombreuses études réalisées par diffraction des rayons X, ces dernières années, sur ce système modèle. Enfin une autre perspective serait d'étudier la sursaturation en silicium dans l'eutectique afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance VLS des nanofils semi-conducteurs.

La troisième étude concerne une hétérostructure composée d'une couche de quelques feuillets de graphène obtenus par graphitization à partir du substrat 6H-SiC (0001). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN). L'intérêt pour le graphène a grandi exponentiellement ces derniers temps en vue d'applications possibles dans le domaine de la micro-nanoélectronique en raison de ses propriétés électroniques et mécaniques remarquables. Par spectroscopie de photoémission (XPS), nous avons mis en évidence une signature spectroscopique des différents environnements du carbone, c.-à-d., du substrat, de l'interface, et des feuillets de graphène. En utilisant ces signatures, par diffraction des photoélectrons (XPD) nous avons pu déterminer la relation d'épitaxie entre les feuillets et le substrat et mettre en évidence la structure hexagonale de l'interface définie par ses liaisons covalentes avec le substrat. Ces liaisons covalentes d'interface peuvent être rompues par un apport d'oxygène, découplant ainsi les feuillets de graphène du substrat. Par cette étude nous avons montré que la diffraction des photoélectrons est une technique de caractérisation tout à fait adaptée au graphène épitaxié sur SiC car permettant de clairement séparer les contributions de la monocouche d'interface et du graphène. Ce travail ouvre de nombreuses perspectives,

en particulier, pour l'étude de composés d'intercalation dans le graphène. En effet, il a été montré ces dernières années que l'intercalation de divers éléments chimiques dans les couches de graphène modifie les propriétés électroniques (ouverture du gap, notamment) ou magnétiques. Ainsi la mise en évidence d'une organisation structurale de ces composés serait potentiellement réalisable par diffraction des photoélectrons.

La quatrième étude s'intéresse à la croissance de InP, un semiconducteur III-V par épitaxie sur l'oxyde high-k SrTiO_3 . Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR COM-PHETI qui vise l'intégration monolithique de semi-conducteurs III-V sur des « templates » formés d'un oxyde fonctionnel sur silicium, dans une approche de type « more than Moore ». L'intérêt d'une couche intermédiaire d'oxyde réside dans l'exploitation des spécificités des interfaces semi-conducteurs/oxyde. Ces interfaces sont dites « complaisantes » dans la mesure où elles confinent un réseau régulier de dislocations pour ajuster le désaccord de maille entre les matériaux. Notre contribution a consisté en une étude XPS/XPD sur une faible quantité de matière de semiconducteur InP épitaxiée sur un substrat SrTiO_3 (001) sous des conditions de croissance qui conduisent à une orientation (001) du semiconducteur. En particulier, la surface du substrat doit être rendue réactive en la rendant lacunaire en oxygène par un traitement chimique et thermique. Ce traitement de surface rend la surface conductrice et facilite la mesure XPS. Les résultats obtenus par diffraction des photoélectrons et RHEED montrent une croissance mono-domaine orientée (001) avec des relations d'épitaxie indirectes dans le plan qui réduisent le désaccord paramétrique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X (XRD). L'imagerie AFM montre que le dépôt mouille peu la surface et est fait d'îlots qui présentent une surface libre facettée par des plans cristallographiques denses dans la direction [110] et des plans vicinaux dans la direction [100]. Nous avons aussi réalisé des mesures de photoémission sur la ligne Tempo de Soleil sur le système InP/ SrTiO_3 (001) recouvert par une couche d'arsenic afin de protéger l'InP de l'oxydation. Les résultats obtenus sont toujours en cours d'analyse et donc ne sont pas présentés dans cette thèse.

Ces études ont montré l'intérêt d'utiliser la photoémission pour l'analyse des interfaces dans les hétérostructures. Ce travail comportait deux volets complémentaires, l'un appliqué car engagé dans un projet technologique, l'autre plus fondamental car visant à utiliser tout le potentiel de la technique. Le premier a permis une meilleure compréhension des phénomènes élémentaires impliqués, et donc de mieux contrôler la croissance des matériaux par épitaxie par jets moléculaires en vue des dispositifs visés. Le second volet s'est fixé comme objectif l'utilisation

- de toutes les signatures spectroscopiques des éléments chimiques présents aux interfaces : position énergétique, intensité, déplacement chimique mais aussi forme des pics et du fond.
- des directions de focalisation dans les courbes résolues angulairement (XPD) pour définir les orientations cristallines et les relations d'épitaxie.
- de la dépendance de la profondeur analysée vis-à-vis de la longueur d'onde des photons pour faire des analyses en profondeur et déterminer les interdiffusions d'éléments.
- du facteur temps via le détecteur rapide de la ligne Tempo pour suivre une réaction en fonction du temps et de la température.
- Des courbes angulaires pour déterminer la morphologie des objets étudiés (îlots, désalignement) ou la localisation spatiale d'un élément chimique

Il reste encore pour ce second volet beaucoup de points qui mériteraient d'être affinés

- La caractérisation avancée des phases liquides (ségrégation, cristallisation de surface, surfusion, etc)
- Le suivi d'un démouillage (ou d'une cristallisation) in-situ (Au/Si) en utilisant le détecteur rapide de Tempo
- L'identification des facettes d'un îlot par XPD (InP/ SrTiO_3)

- La mesure du temps de vie d'un état d'interface par photoémission sur la ligne Tempo
- L'utilisation des effets de charge de surface pour quantifier le taux de lacunes d'oxygène, par exemple

Ce travail se poursuit actuellement en utilisant le rayonnement synchrotron (nouvelles séries d'expériences sur Au/Si et SrTiO₃/Si), mais aussi au laboratoire, en particulier par une étude comparative XPD/XRD rendue possible par un nouvel accessoire de chauffage et un détecteur 2D rapide sur le diffractomètre à rayons X du laboratoire. De plus, l'utilisation d'un code de calcul de la diffusion multiple devrait permettre de modéliser les courbes de diffraction de photoélectrons.